

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-143067

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁵
G 0 3 F 7/023 5 1 1
7/038 6 0 1
7/039 6 0 1

F I
G 0 3 F 7/023 5 1 1
7/038 6 0 1
7/039 6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願平9-317697

(22) 出願日 平成9年(1997)11月4日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 服部 良司

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 坂口 信昭

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】耐薬品性向上、現像液ラチチュード性の向上及び高感度性を有する感光性組成物を提供する。

【解決手段】1) 下記(1)～(3)からなるフェノール成分及びアルデヒド類又はケトン類を縮合させた樹脂であり、かつ、この樹脂の重水素化ジメチルスルホキシド溶液の¹³C-NMRスペクトルにおいて、23.0

フェノール成分

(1) フェノール類

(2) m-アルキルフェノール類

(3) p-アルキルフェノール類

～31.0ppmまでのピーク積分値をA、23.0～37.0ppmまでの積分値をB、とした場合に、 $X = A/B$ の値が $X \geq 0.6$ であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物、からなる感光性組成物である。

0～50モル%

20～80モル%

20～80モル%

【特許請求の範囲】

【請求項1】1) 下記(1)～(3)からなるフェノール成分及びアルデヒド類又はケトン類を縮合させた樹脂であり、かつ、この樹脂の重水素化ジメチルスルホキシド溶液の ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、23.0～31.0ppmまでのピーク積分値をA、23.0～*

フェノール成分

- (1) フェノール類
(2) m-アルキルフェノール類
(3) p-アルキルフェノール類

0～50モル%

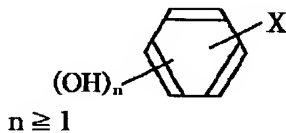
20～80モル%

20～80モル%

【請求項2】前記フェノール成分を少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】請求項1又は2記載のフェノール性樹脂の分子量が500～5000であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項4】請求項1又は2記載の樹脂の分子量が20※
一般式(1)



X = アルキル基 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_6$)、アルキルエステルを意味する

【請求項5】1) アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、上記一般式(1)で表される化合物を含むフェノール類及びアルデヒド類又はケトン類を縮合させて得られ、かつ単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミューション、クロマトグラフ(GPC)法により求めたポリスチレン換算分子量が、6500～30000、1000～6000及び100～950の範囲にあるピークの最大の高さをそれぞれa、b及びcとしたとき、 $a/b=0 \sim 1.5$ 及び $c/b=0.05 \sim 1.5$ の樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物からなる感光性組成物。

【請求項6】1) アルカリ可溶性ノボラック樹脂として、上記一般式(1)で表される化合物を含むフェノール類及び芳香族アルデヒド類を縮合させて得られるノボラック樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物からなる感光性組成物。

【請求項7】請求項6記載のノボラック樹脂の分子量が、300～20000の範囲であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項8】請求項6又は7記載のフェノール類の縮合物として、サリチルアルデヒド又はベンズアルデヒドからなることを特徴とする感光性組成物。

*37.0ppmまでの積分値をB、とした場合に、 $X = A/B$ の値が $X \geq 0.6$ であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物、からなる感光性組成物。

※0～3000のノボラック樹脂と下記一般式(1)で表される化合物を含むフェノール類及びアルデヒド類又はケトン類を縮合させた樹脂を含むことを特徴とする感光性組成物。

【化1】

★【請求項9】1) ナフトールノボラック樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物からなる感光性組成物。

30 【請求項10】ナフトールノボラック樹脂の分子量が、300～10000の範囲であることを特徴とする請求項9記載の感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐薬品性向上、現像液ラチチュード性の向上及び高感度性を有する感光性組成物に関する。

【0002】

40 【従来の技術】酸発生剤酸分解型化合物を含む感光層を有する記録材料が、広く知られている。

【0003】従来、酸分解化合物に着目した技術として、米国特許第3,779,778号にオルトカルボン酸エステル基又はカルボン酸アミドアセタール基を有する化合物が開示され、特開昭53-133429号に主鎖にアセタール又はケタール結合を有する化合物が開示され、特開昭60-37549号にシリルエーテル化合物が開示されているが、いずれも紫外線により露光部がアルカリ可溶化し非画線部となるポジ型感光層を有する記録材料である。

★50 【0004】一方、米国特許第5,340,699号

に、酸発生剤とレゾール樹脂とノボラック樹脂と赤外線吸収剤とを有する記録材料が開示されている。この技術は赤外線、紫外線とも記録可能、露光部が硬化し現像液に不溶化し画像部となるネガ型感光層を有する記録材料である。

【0005】他方、特願平7-138519号に、高分子量フェノール樹脂とO-キノンジアジド化合物と沸点110℃以下の有機溶剤と120℃以上の有機溶剤からなる感光層を有する記録材料が開示されており、また、米国特許第3,666,473号、同4,115,128号及び同4,173,470号公報にノボラック型フェノール樹脂及び／又はナフトキノンジアジド置換化合物が開示されており、更に、「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(ACS出版、No. 219号、p112~121)にクレゾールホルムアルデヒドよりなるノボラック樹脂及び／又はトリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが開示されているが、いずれも紫外線により露光部がアルカリ可溶化し非画像部となるポジ型感光層を有する記録材料である。

【0006】従来技術を本発明の請求項毎に整理すれば、次の通りである。

1) 本発明の請求項1~3に関するハイオルソノボラック樹脂の従来技術

ノボラック樹脂は、従来から様々改良が見られ、そのなかで、酸触媒による重縮合反応で合成されるノボラックに比べ、オルソ-オルソ結合を多く含む、いわゆるハイオルソノボラック樹脂といわれる樹脂が知られている。この樹脂はフォトレジスト分野に使用され、 r 値を高める試みをしたり(特公平4-2181号公報)、高い感度で広いデフォーカスラチチュードとスカムの発生しにくい感電離放射線性樹脂組成物(特開平3-253859号公報)、あるいは露光時の微細発泡によるパターン欠陥が生じにくく、かつ、スカムによる微細欠陥も生じにくいポジ型フォトレジスト組成物(特開平3-253860号公報)、印刷版においては近年キノンジアジドとの組合せにより耐薬品性、高感度、硬調性を改善することができた(特開平8-184964号)。しかしながらいずれも紫外線により画像形成を行っており簡便さに欠けている。

2) 本発明の請求項4に関するタンデム型の従来技術
ノボラック樹脂は、従来から様々改良が見られ、そのなかで特公平6-54386号(日本合成ゴム)では、タ*

フェノール成分

(1) フェノール類	0~50モル%
(2) m-アルキルフェノール類	20~80モル%
(3) p-アルキルフェノール類	20~80モル%

【0009】2. 前記フェノール成分を少なくとも一種含有することを特徴とする上記1記載の感光性組成物、

【0010】3. 上記1又は2記載のフェノール性樹脂※50

*タンデム型のノボラック樹脂を使用し耐熱性と感度、現像性に優れたフォトレジスト材料を提供した。しかし、いずれも紫外線により露光部がアルカリ可溶化し非画像部となる感光性平板印刷版かあるいはフォトレジストであった。

3) 本発明の請求項5~7に関する芳香族含有縮合物の従来技術

1)、2)を含めた前記、記載のような感材が従来技術である。他に特開平2-300752号、特開平6-242601号、米国特許第5,571,886号、同5,266,440号、特開平8-234421号、特開平9-90626号、特開平5-289331号、特開平2-300751号、特開平8-211601号、特開昭60-31138号、特開平8-272093号等では、いずれも紫外線により露光部がアルカリ可溶化し非画像部となる感光性平板印刷版かあるいはフォトレジストであった。

4) 本発明の請求項8に関するナフトールノボラック樹脂の従来技術

1)、2)を含めた前記、記載のような感材が従来技術である。他に特開平9-127691号では酸分解性を有する樹脂+光酸発生剤+分子量2000以下のナフトールノボラック樹脂によるフォトレジストを作成しているが、赤外光に吸収を有しないために本発明のレーザーでは使用不可能であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐薬品性向上、現像液ラチチュード性の向上及び高感度性を有する感光性組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、

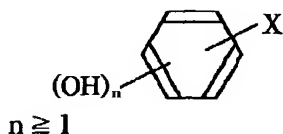
1. 1) 下記(1)~(3)からなるフェノール成分及びアルデヒド類又はケトン類を縮合させた樹脂であり、かつ、この樹脂の重水素化ジメチルスルホキシド溶液の ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、23.0~31.0ppmまでのピーク積分値をA、23.0~37.0ppmまでの積分値をB、とした場合に、 $X=A/B$ の値が $X \geq 0.6$ であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物、からなる感光性組成物、

※の分子量が500~5000であることを特徴とする感光性組成物、

【0011】4. 上記1又は2記載の樹脂の分子量が2

00~3000のノボラック樹脂と下記一般式(1)で表される化合物を含むフェノール類及びアルデヒド類又はケトン類を縮合させた樹脂を含むことを特徴とする感光性組成物、

一般式(1)



X=アルキル基 ($C_1 \sim C_6$)、アルキルエステルを意味する

【0013】5. 1) アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、上記一般式(1)で表される化合物を含むフェノール類及びアルデヒド類又はケトン類を縮合させて得られ、かつ単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーション、クロマトグラフ(GPC)法により求めたポリスチレン換算分子量が、6500~30000、10000~60000及び100~950の範囲にあるピークの最大の高さをそれぞれa、b及びcとしたとき、 $a/b=0 \sim 1.5$ 及び $c/b=0.05 \sim 1.5$ の樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物からなる感光性組成物、

【0014】6. 1) アルカリ可溶性ノボラック樹脂として、上記一般式(1)で表される化合物を含むフェノール類及び芳香族アルデヒド類を縮合させて得られるノボラック樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物からなる感光性組成物、

【0015】7. 上記6記載のノボラック樹脂の分子量が、300~20000の範囲であることを特徴とする感光性組成物、

【0016】8. 上記請求項6又は7記載のフェノール類の縮合物として、サリチルアルデヒド又はベンズアルデヒドからなることを特徴とする感光性組成物、

【0017】9. 1) ナフトールノボラック樹脂、2) 赤外光に吸収を有する染料、3) 活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、4) 酸により分解し得る結合部又は酸により架橋する基を有する化合物からなる感光性組成物、

【0018】10. ナフトールノボラック樹脂の分子量が、300~10000の範囲であることを特徴とする上記9記載の感光性組成物、の各々により達成される。

【0019】従来技術では紫外線による画像露光に限られていたが、本発明により赤外線露光による画像形成が可能となった。すなわち従来技術は、一般的にマスクフィルム等を介してハロゲンランプ、高圧水銀灯などから照射紫外線により画像露光を行っていた。アルゴンレー※50

* 感光性組成物、
【0012】
【化2】

※ザー、ヘリウム-カドミウムレーザー等の短波長レーザーによる露光も可能であるが装置が高価で大きく、感材の感度も十分でなかった。本発明では安価でコンパクトな半導体レーザー等による赤外線露光で画像形成可能である。又、これによってマスクフィルムとそれを作成するプロセスや設備も必要なく、簡便にデジタル画像を形成することが可能である。

【0020】従来までの赤外色素による画像形成された感光性平板印刷版は、画像形成するものの現像液に対するラチチュードすなわち現像液の濃度によって画像部が膜ベリが起きてしまう現象が起きる(露光部の現像液耐性が低いための現象)。又、上記とは別に露光部を薬品(印刷時に使用する薬品)で浸すと感光層が薬品に膨潤しやすいために膜ベリしてしまう。このように感材の膜強度が低下してしまうことが従来まで問題であった。

【0021】しかし、本発明のような特定のノボラック樹脂、その他の構成を使用することによって、改善することが解明された。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について説明する。本発明の赤外光に吸収を有する染料とは、シアニン系、アミニウム系、ジイモニウム系色素、金属錯体系、ビリリウム系の色素があるが、好ましくは、シアニン系色素が好ましい。添加量は0.01~10重量%で、好ましくは0.1~5重量%である。

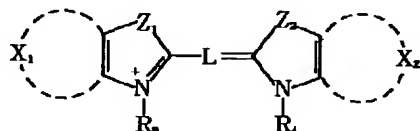
【0023】以下、赤外線染料ないし赤外線吸収剤について詳述する。

【0024】本発明に用いられる赤外線染料ないし吸収剤としては、波長700nm以上に吸収を持つ赤外線吸収色素、カーボンブラック、磁性粉等を使用することができ。特に好ましい赤外線吸収剤は700~1100nmに吸収ピークを有し、ピークでのモル吸光係数 ϵ が 10^5 以上の赤外線吸収色素である。

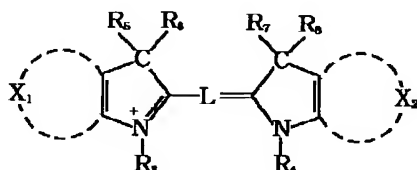
【0025】上記赤外線吸収色素としては、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノ系色素、チオビリリウム系色素、ジチオール金属錯体系色素、アントラキノ系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分

子間C T色素等が挙げられる。上記赤外吸収色素としては、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-10347*

一般式 (R-1)



一般式 (R-2)



【0028】式中、Z₁ 及び Z₂ は各々硫黄原子、セレン原子又は酸素原子を表し、X₁ 及び X₂ は各々置換基を有していてもよいベンゾ縮合環又はナフト縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、R₃ 及び R₄ は各々置換基を表し、R₃ 及び R₄ のどちらか一方はアニオン性解離性基を有する。R₅、R₆、R₇ 及び R₈ は各々炭素原子数1～3のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。Lは炭素原子数5～13の共役結合の連鎖を表す。

【0029】一般式 (R-1) 又は (R-2) で表されるシアニン系色素は、一般式 (R-1) 又は (R-2) がカチオンを形成し、対アニオンを有するものを包含する。この場合、対アニオンとしては、Cl⁻、Br⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、トープチルトリフェニルホウ素等のアルキルホウ素等が挙げられる。

【0030】一般式 (R-1) 及び (R-2) において、Lで表される共役結合の連鎖の炭素原子数 (n) は、画像露光の光源として赤外線を放射するレーザーが使用される場合、該レーザーの発信波長に合わせて有効な値を選択することが好ましい。例えば、発信波長1060nmのYAGレーザーを使用する場合は、nは9～13が好ましい。又、この共役結合部分は任意の置換基を有することができ、又共役結合部分は複数の置換基により環を形成させてもよい。又、X₁ で表される環及び X₂ で表される環には任意の置換基を有することができる。該置換基としてハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、-SO※

* 6号等に記載の化合物が挙げられる。

【0026】本発明において、赤外線吸収剤として、下記一般式 (R-1) 又は (R-2) で表されるシアニン系色素が特に好ましい。

【0027】

【化3】

※3 M及び-COOM (Mは水素原子又はアルカリ金属原子) から選ばれる基が好ましい。R₃ 及び R₄ は各々任意の置換基であるが、好ましくは炭素原子数1～5のアルキル基もしくは炭素原子数1～5のアルコキシ基；-(CH₂)_n-O-(CH₂)_mOR (n及びmは各々1～3の整数、kは0又は1、Rは炭素原子数1～5のアルキル基を表す。)；R₃ 及び R₄ の一方が-R-SO₃Mで他方が-R-SO₃⁻ (Rは炭素原子数1～5のアルキル基、Mはアルカリ金属原子を表す。)；又はR₃ 及び R₄ の一方が-R-COOMで他方が-R-COO⁻ (Rは炭素原子数1～5のアルキル基、Mはアルカリ金属原子を表す。)である。R₃ 及び R₄ は、感度及び現像性の点から、R₃ 及び R₄ の一方が上記-R-SO₃⁻ 又は-R-COO⁻、他方が上記-R-SO₃M又は-R-COOMであることが好ましい。

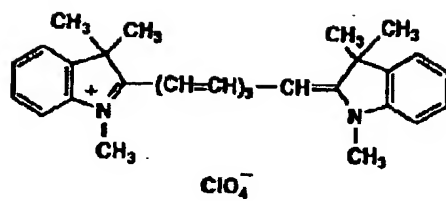
【0031】一般式 (R-1) 又は (R-2) で表されるシアニン系色素は、画像露光の光源として半導体レーザーを使用する場合は750～900nm、YAGレーザーを使用する場合は900～1200nmにおいて吸収ピークを示し、ε>1×10⁵のモル吸光係数を有するものが好ましい。

【0032】本発明に好ましく用いられる赤外線吸収剤の代表的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

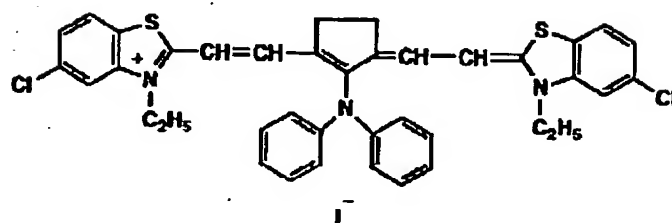
【0033】

【化4】

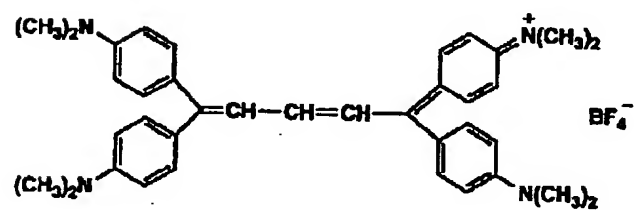
IR1



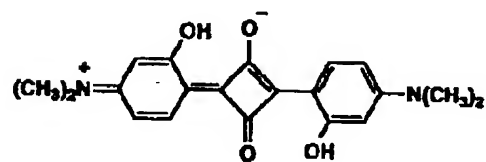
IR2



IR3



IR4



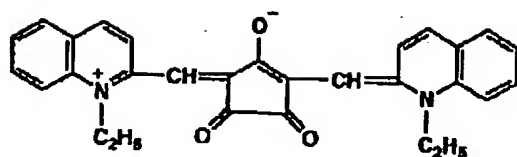
(7)

特開平11-143067

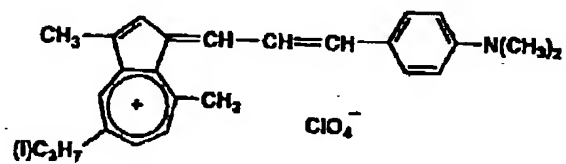
11

12

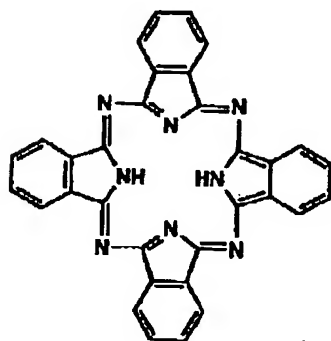
IR5



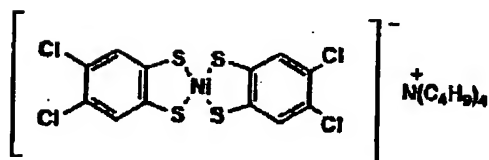
IR6



IR7



IR8



【0035】

* * 【化6】

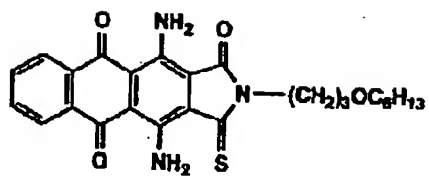
(8)

特開平11-143067

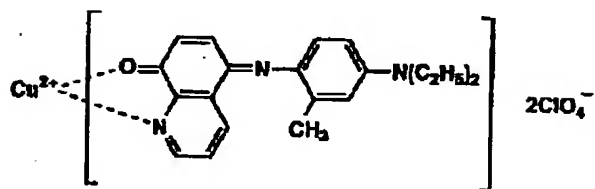
13

14

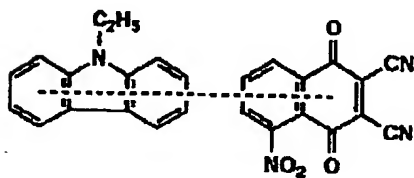
IR9



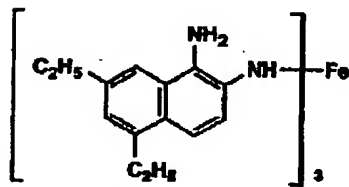
IR10



IR11



IR12



【0036】

* * 【化7】

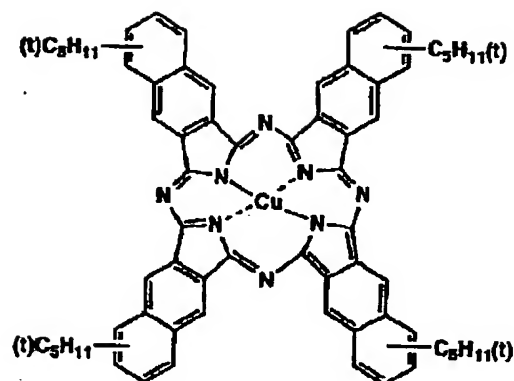
(9)

特開平11-143067

15

16

IR13



【0037】

* * 【化8】

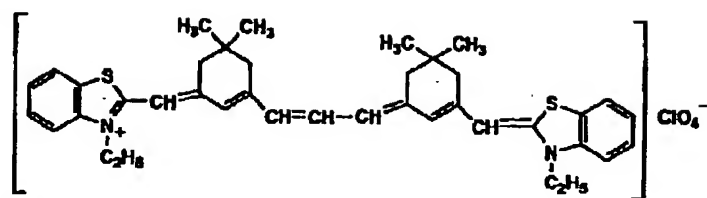
(10)

特開平11-143067

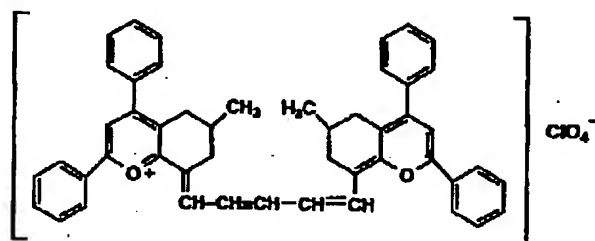
17

18

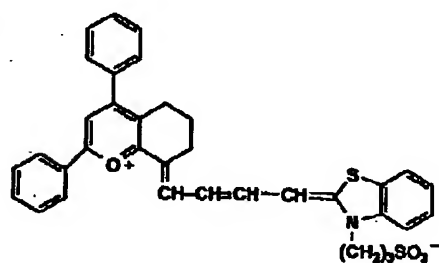
IR14



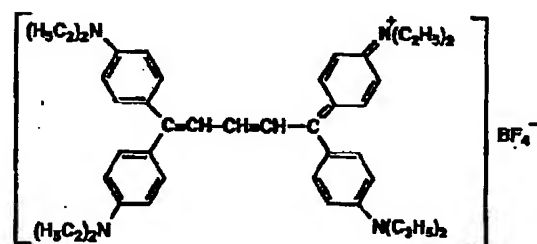
IR15



IR16



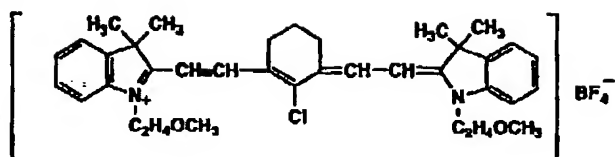
IR17



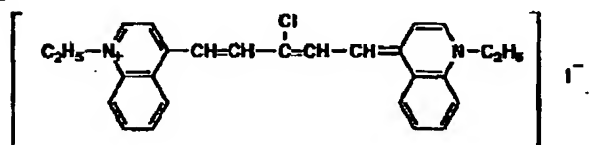
【0038】

* * 【化9】

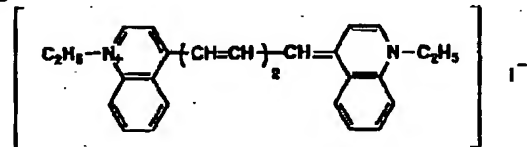
IR18



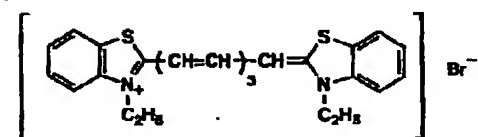
IR19



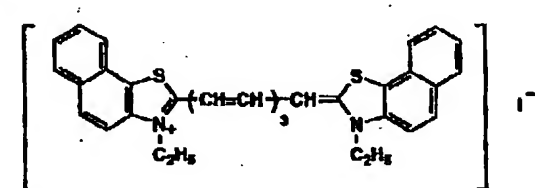
IR20



IR21



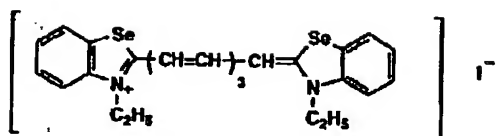
IR22



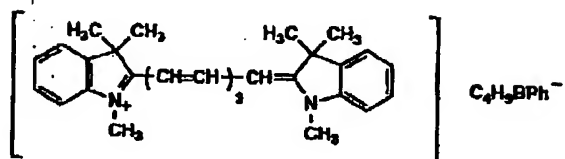
21

22

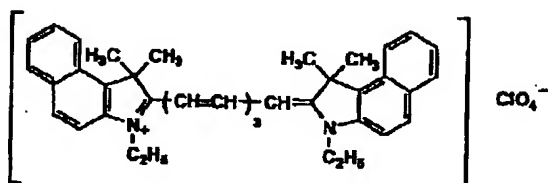
IR23



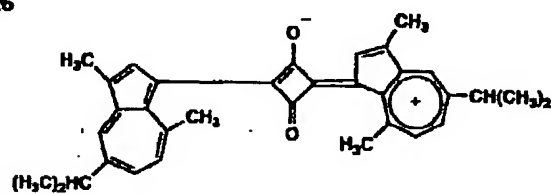
IR24



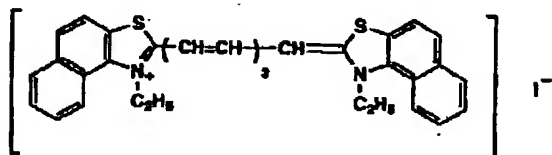
IR25



IR26



IR27



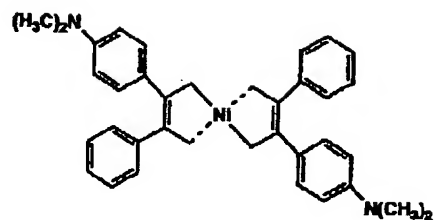
(13)

特開平11-143067

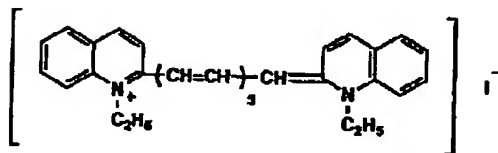
23

24

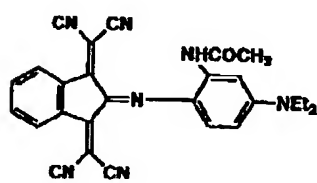
IR28



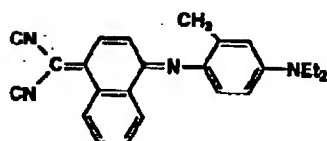
IR29



IR30



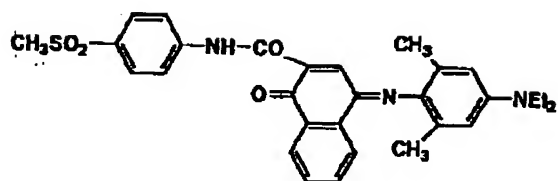
IR31



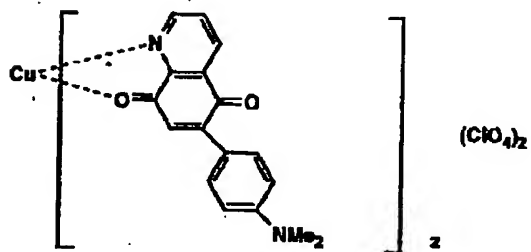
【0041】

* *【化12】

IR32



IR33



特開平11-143067

28

$$\left[\text{Indole-3-methylidene} - \text{CH=CH} - \text{Cyclohex-1-en-1-yl} - \text{CH=CH} - \text{Indole-3-methylidene} \right] \text{BuBPh}_4^-$$

The chemical structure shows a central nickel atom (Ni) coordinated by four phenylpyridine ligands in a square planar geometry. Each ligand consists of a phenyl ring and a pyridine ring connected by a methylene group. The nickel atom is coordinated to the nitrogen atoms of the pyridine rings, which are represented by dashed lines. The phenyl rings are shown as hexagons with internal double bonds.

The chemical structure shows a central nickel atom (Ni) coordinated by four sulfur atoms (S) in a square planar arrangement. Each sulfur atom is part of a five-membered ring that includes the nickel atom and two sulfur atoms. Each of these rings is further substituted with a 2,4-dichlorophenyl group, which consists of a benzene ring with chlorine atoms at the 2 and 4 positions.

* * 【化14】

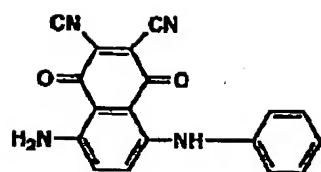
(16)

特開平11-143067

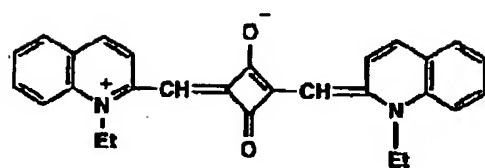
IR39

29

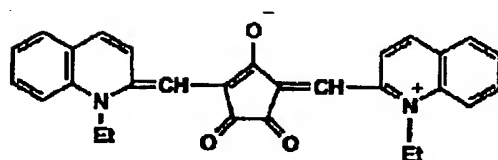
30



IR40



IR41



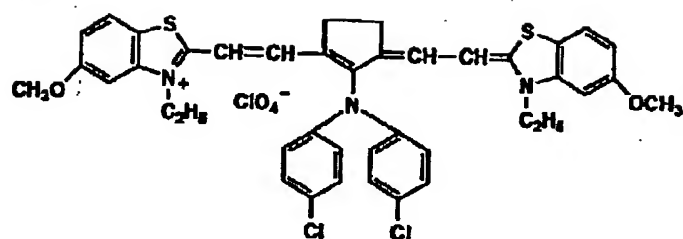
【0044】

* * 【化15】

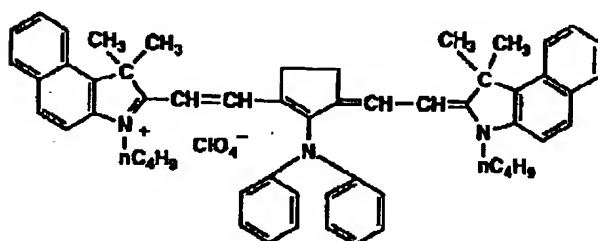
31

32

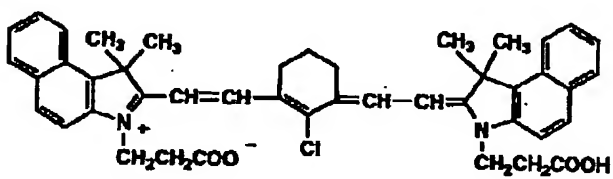
IR42



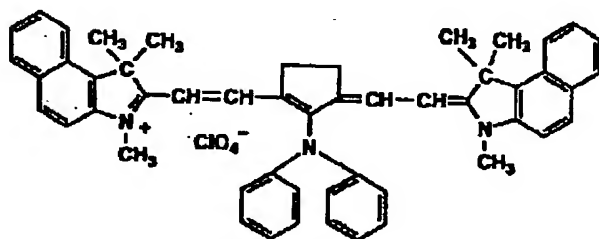
IR43



IR44



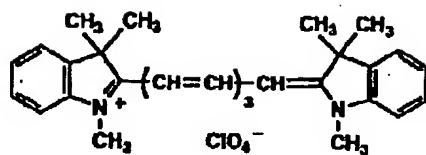
IR45



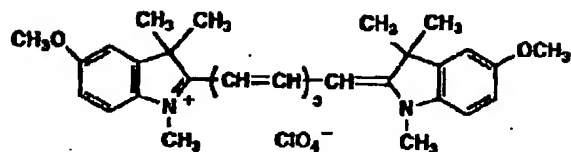
【0045】

* * 【化16】

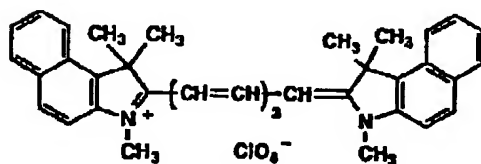
IR46



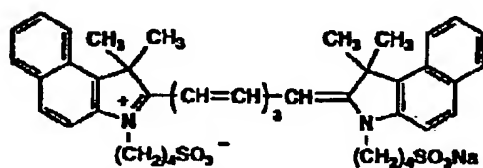
IR47



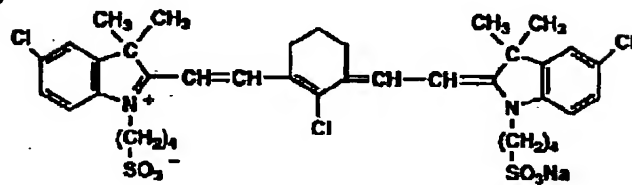
IR48



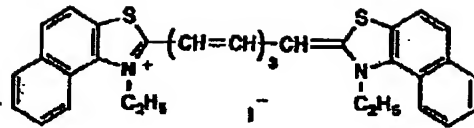
IR49



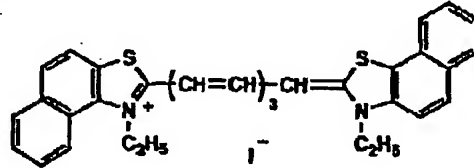
IR50



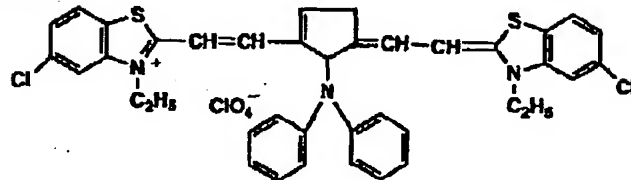
IR51



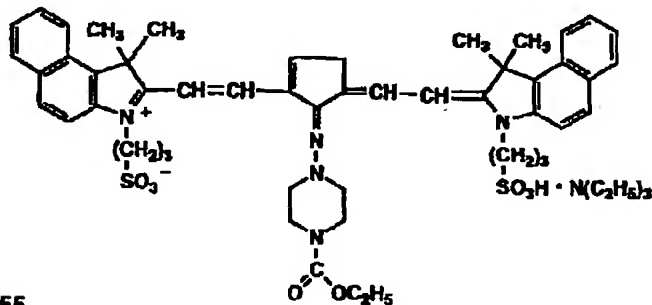
IR52



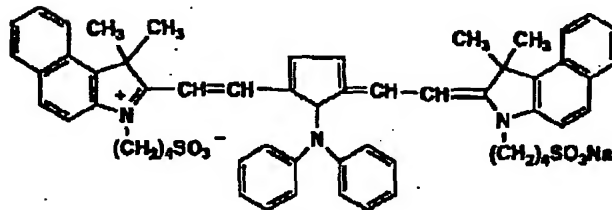
IR53



IR54



IR55



【0047】これらの色素は公知の方法によって合成することができるが、下記のように市販品を用いることもできる。

【0048】日本化薬：IR750（アントラキノ系）；IR002，IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチン系）；IRG022，IRG033（ジインモニウム系）；CY-2，CY-4，CY-9，CY-20、三井東圧：KIR103，SIR103（フタロシアニン系）；KIR101，SIR114（アントラキノ系）；PA1001，PA1005，PA1006，SIR128（金属錯体系）、大日本インキ化学：Fastogen blue8120、みど*50

*り化学：MIR-101，1011，1021等。その他、日本感光色素、住友化学、富士写真フィルム等の各社からも市販されている。

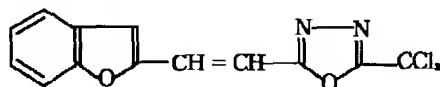
【0049】本発明において、赤外線吸収剤の添加量は、0.01～10重量%の範囲が好ましい。該添加量が10重量%を越えると非画像部（露光部）の現像性が低下し、0.01重量%未満では画像部の耐現像性が低下する。

【0050】本発明の酸発生剤ないし光酸発生剤とは、好ましくはトリアジン系化合物である。添加量は0.01～20重量%で、好ましくは0.1～10重量%である。

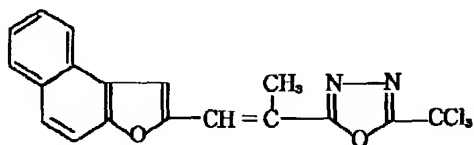
【0051】以下に詳述する。本発明に用いられる活性光線の照射により酸を発生し得る化合物（以下「光酸発生剤」という）としては、各種の公知化合物及び混合物が挙げられる。例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムの BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属／有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する活性光線感光性成分であり、本発明における光酸発生剤として使用することができる。原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物はハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、本発明における光酸発生剤として使用することができる。

【0052】前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例としては米国特許第3,515,552号、同第3,536,489号及び同第3,779,778号及び西ドイツ国特許公開公報第2,243,621号に記載されているものが挙げられ、また例えば西ドイツ国特許公開公報第2,610,842号に記載の光分解により酸を発生させる化合物もしようすることができる。ま*

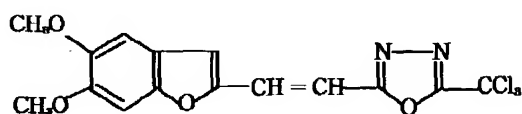
A



B



C

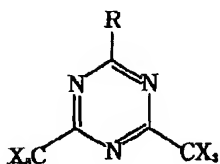


【0055】上記ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類としては、下記一般式(K)で表される化合物が好ましい。

【0056】

【化19】

一般式 (K)



※

*た、特開昭50-36209号に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンジドを用いることができる。

【0053】本発明において、有機ハロゲン化合物が赤外線露光による画像形成での感度、及び画像形成材料として用いた際の保存性等の面から光酸発生剤が好ましい。該有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン置換アルキル基を有するトリアジン類及びハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類が好ましく、ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類が特に好ましい。ハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類の具体例としては、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号及び特開昭60-138539号に記載の2-ハロメチル-1,3,4-オキサジアゾール系化合物が挙げられる。2-ハロメチル-1,3,4-オキサジアゾール系光酸発生剤の好ましい化合物例を下記に挙げる。

【0054】

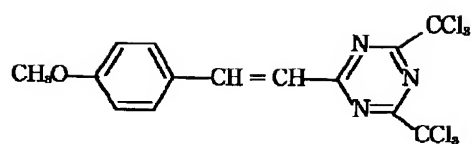
【化18】

※【0057】一般式(K)において、Rはアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基で置換されていてもよいフェニルビニレン基又はアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）若しくはその置換体を表し、 X_3 はハロゲン原子を表す。一般式(K)で表されるs-トリアジン系光酸発生剤の化合物例を次に示す。

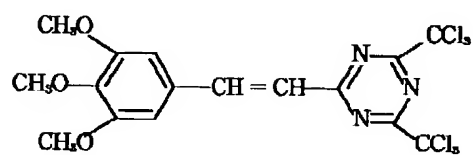
【0058】

【化20】

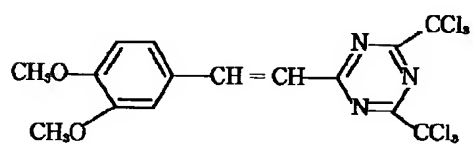
39
(1)



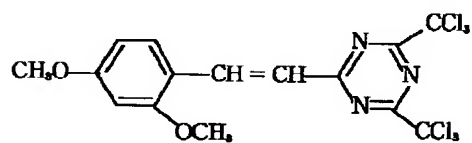
(2)



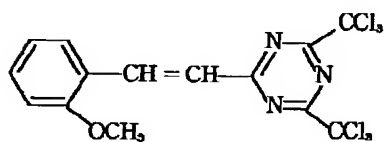
(3)



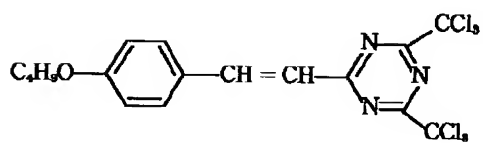
(4)



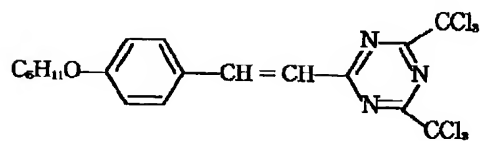
(5)



(6)

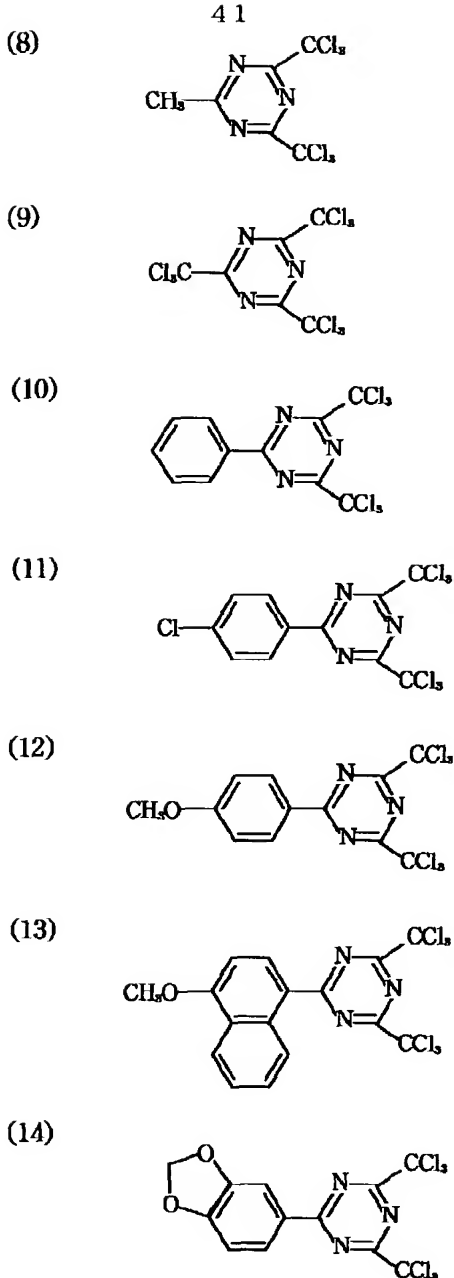


(7)



【0059】

【化21】



【0060】本発明において光酸発生剤の含有量は、その化学的性質及び感光性組成等或いはその物性によって広範囲に変えることができるが、感光性組成物の乾燥状態又は画像形成材料とした際の感光層の固形分の全重量に対して約0.01～約20重量%の範囲が適当であり、好ましくは0.1～10重量%の範囲である。

【0061】本発明の酸により分解し得る結合を有する化合物ないし酸分解化合物とは、好ましくは、アセタール、ケタール基を少なくとも一つ以上有する化合物である。添加量は1～80重量%で、好ましくは5～60重量%である。

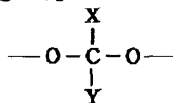
【0062】以下詳述する。本発明に用いられる酸によ

り分解し得る結合部を有する化合物（以下「酸分解化合物」という）としては、具体的には、特開昭48-89003号、同51-120714号、同53-133429号、同55-12995号、同55-126236号、同56-17345号に記載されているC-O-C結合を有する化合物、特開昭60-37549号、同60-121446号に記載されているSi-O-C結合を有する化合物、特開昭60-3625号、同60-10247号各公報に記載されているその他の酸分解化合物が挙げられ、更に特願昭61-16687号に記載されているSi-N結合を有する化合物、特願昭61-94603号に記載されている炭酸エステル、特願昭60-251744号に記載されているオルト炭酸エステル、特願昭61-125473号に記載されているオルトチタン酸エステル、特願昭61-125474号に記載されているオルトケイ酸エステル、特願昭61-155481号に記載されているアセタール及びケタール、特願昭61-87769号に記載されているC-S結合を有する化合物などが挙げられる。

20 【0063】上記のうち前記特開昭53-133429号、同56-17345号、同60-121446号、同60-37549号及び特願昭60-251744号、同61-155481号に記載されているC-O-C結合を有する化合物、Si-O-C結合を有する化合物、オルト炭酸エステル、アセタール類、ケタール類及びシリルエーテル類が好ましい。それらの中でも特開昭53-133429号に記載された主鎖中に繰返しアセタール又はケタール部分を有し、現像液中でのその溶解度が酸的作用によって上昇する有機重合化合物及び特開昭63-10153号に記載の下記構造単位

【0064】

【化22】



(ここで、Xは $-\text{C}=\text{C}-$ 又は $-\text{H}$ を表し、
Yは $-\text{C}=\text{C}-$ を表す。更にX及びYはそれぞれ同一でも異なってもよい。)

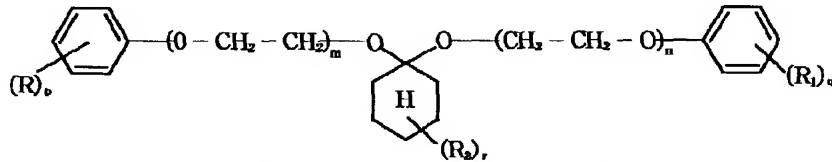
40 【0065】を有し、酸により分解し得る化合物が特に好ましい。

【0066】本発明に用いられる酸分解化合物の具体例としては前記各公知例に記載された化合物を挙げることができる。又、該化合物の合成方法も前記各公知例に記載されている。

【0067】本発明において、酸分解化合物として、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 基（nは2～5の整数を表す）を有する化合物が感度及び現像性のバランスの点から好ましい。又、該化合物のうちエチレンオキシ基の連鎖数nが3又は4の化合物が特に好ましい。上記 $-(\text{CH}_2$

CH₂O)_n-基を有する化合物の具体例としてはジメトキシシクロヘキサン、ベンズアルデヒド及びそれらの置換誘導体と、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びペンタエチレングリコールの何れかとの縮合生成物が挙げられる。 *

一般式 (L)



【0070】式中、R、R₁及びR₂は各々水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基又はヒドロキシ基を表し、p、q及びrは各々1～3の整数を表し、m及びnは各々1～5の整数を表す。R、R₁及びR₂が表すアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペントキシ基等が挙げられ、スルホ基及びカルボキシ基はその塩を包含する。一般式 (L) で表される化合物のうち、m及びnが1又は2である化合物が特に好ましい。一般式 (L) で表される化合物は公知の方法で合成することができる。

【0071】本発明において、酸分解化合物の含有量は、感光性組成物或いは画像形成材料として用いた際の感光層を形成する組成物の全固形分に対し、1～80重量%が好ましく、特に好ましくは5～60重量%である。酸分解化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0072】本発明の酸により架橋し得る基を有する化合物ないし架橋剤とは、以下に示すものであり、添加量は1～80重量%で、好ましくは5～60重量%である。

【0073】本発明において、酸により架橋する基を有する化合物としては、酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂と架橋し得る化合物（以下、架橋剤という）、即ち架橋しアルカリに対する溶解性を低減させ得る架橋剤である。アルカリに対する溶解性を低減させ得る程度としては、アルカリ可溶性樹脂と架橋することによって該樹脂が全くアルカリ不溶性を示す物性に変化すればよく、具体的には、画像形成材料として用いた際、露光により前記架橋剤の作用で本来アルカリ可溶性であったものが現像剤として用いるアルカリ溶液に対して不溶性を示し、支持体上に残存している状態を表す。前記架橋剤としては、メチロール基又はメチロール基の誘導体、メラミン樹脂、フラン樹脂、イソシアネート、ブロックド-イソ※50

*【0068】又、本発明において、酸分解化合物として、下記一般式 (L) で表される化合物が感度及び現像性の点から好ましい。

【0069】

【化23】

※シアネート（保護基を有すイソシアネート）等が挙げられるが、メチロール基又はアセチル化メチロール基を有している架橋剤が望ましい。感光性組成物に対する添加量は1～80重量%、好ましくは5～60重量%である。

【0074】バインダーについては、他の樹脂を併用してもよい。例えばアクリルバインダー、ノボラック樹脂等の単独あるいは併用も可能である。以下、この点について詳述する。

【0075】バインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリサルホン、ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレン等は前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることが可能なため用途に応じて好適に用いることができる。バインダー樹脂としては前述の樹脂の中から、1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0076】本発明で用いることが可能なバインダーとしては、本発明に含有させる有機溶剤に可溶の親油性の高分子は、バインダーとして機能するものであればその種類は任意であるが、酸価が20～250の親油性高分子化合物が好ましい。

【0077】これら、高分子重量体としては、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド、及びそのコポリマー、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。これらの中で好ましい高分子重合体は、下記(1)～(17)に記載のモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重量体である。

【0078】上記モノマー混合物には、上記モノマーと共重合し得る他のモノマーを混合してもよい。又、高分子重合体は、上記モノマーの共重合体によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等によって修飾したものであってもよい。

(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

(3) アミノスルホン基を有するモノマー、例えば、*m*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホンフェニルアクリレート、*p*-アミノフェニルアクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等。

(4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、*N*-(*p*-トルエンスルホン)アクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホン)メタクリルアミド等。

(5) α 、 β -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

(6) 置換又は無置換のアルキルアクリレート、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等。

(7) 置換又は無置換のアルキルメタクリレート、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘ

キシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等。

(8) アクリルアミド若しくはメタクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-ヘキシルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ニトロフェニルアクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

(9) フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、*N*-ブチル-*N*-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

(10) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

(11) ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

(12) スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

(13) ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

(14) オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等。

(15) *N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

(16) シアノ基を有するモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ベンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、*o*-シアノスチレン、*m*-シアノスチレン、*p*-シアノスチレン等。

(17) アミノ基を有するモノマー、例えば、*N*、*N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエン、ウレタンアクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、*N*、*N*-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N*、*N*-ジエチルアクリルアミド等。

【0079】上記、共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、測定された重

量平均分子量が1万~20万であるものが好ましいが、重量平均分子量はこの範囲に限定されるものではない。

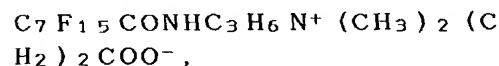
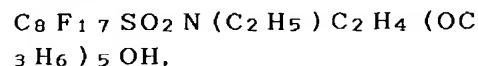
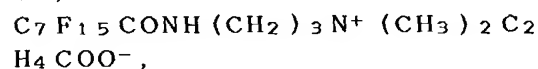
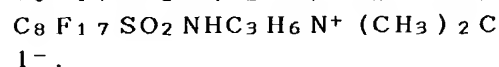
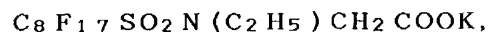
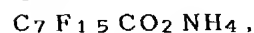
【0080】上記高分子重合体には、必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等、他の任意の高分子重合体を併用してもよい。感光性組成物中におけるこれらの高分子重合体の含有量は、20~90重量%の範囲が好ましく、30~70重量%の範囲が更に好ましい。

【0081】本発明において、上記高分子化合物のうち10 アクリル系重合体が好ましい。

【0082】本発明の他の素材については、従来から知られたものを特別の制限なく使用できる。

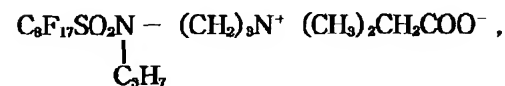
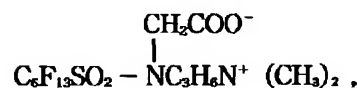
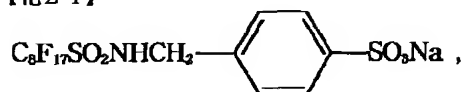
【0083】(界面活性剤)本発明においては、フッ素系界面活性剤を0.001~5重量%含有させることが経時による非画像部の汚れ発生防止の点から好ましい。フッ素系界面活性剤としては例えば次のような化合物が挙げられる。

【0084】



【0085】

【化24】

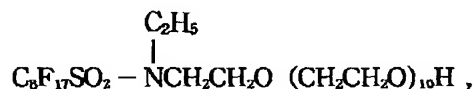
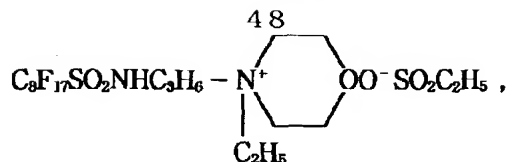


【0086】 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OS}^-\text{O}_2\text{OC}_2\text{H}_5,$

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-,$

【0087】

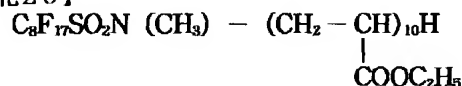
【化25】



【0088】 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{OCH}=\text{CH}_2,$

【0089】

【化26】



【0090】フッ素系界面活性剤としては市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S-381」、「S-382」、「SC-101」、「SC-102」、「SC-103」、「SC-104」(何れも旭硝子(株)製)、フロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-173」(何れもフロロケミカル-住友スリーエム製)、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」(何れも新秋田化成(株)製)、シュベゴフルアー「8035」、「8036」(何れもシュベグマン社製)、「BM1000」、「BM1100」(何れもビーエム・ヒミー社製)、メガファック「F-171」、「F-177」、「F-179」(何れも大日本インキ化学(株)製)、などを挙げることができる。

【0091】本発明におけるフッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、0.05~2%、好ましくは0.1~1%である。上記のフッ素系界面活性剤は、1種又は2種以上を併用することができ、又その他の界面活性剤とを併用することができる。

【0092】更に、本発明の感光性組成物には、感脂性を向上するために親油性の樹脂を添加することができる。上記親油性の樹脂としては、例えば、特開昭50-125806号に記載されているような、炭素数3~15のアルキル基で置換されたフェノール類とアルデヒドの縮合物、例えばトープチルフェノールホルムアルデヒド樹脂等が使用可能である。

【0093】(塗布溶剤)本発明の感光性組成物に、用いる溶剤について説明する。

【0094】例えばn-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、n-ヘキサノール、2-

ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタングリコール、ジメチルトリグリコール、フリフリルアルコール、ヘキシレングリコール、ヘキシルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ブチルフェニルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、イソホロン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、炭酸プロピレン、酢酸フェニル、酢酸-sec-ブチル、酢酸シクロヘキシル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、 γ -ブチラクトン、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、3-エトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-エチル-1-ペンタノール、4-エトキシ-1-ペンタノール、5-メトキシ-1-ヘキサノール、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ヘキサノン、3-メチル-3-ヒドロキシ-2-ペンタノン、メチルセルソルブ(MC)、エチルセルソルブ(EC)等が挙げられる。

【0095】アリルアルコール、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アニソール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチルカルビトール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、アセトン、メチルアロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブ

タノン、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸メトキシブチル、アロピオン酸メチル、アロピオン酸エチル、アロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、n-ペンタン、2-メチルペンタン、3-エチルペンタン、メチルシクロペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、o-ジエチルベンゼン、m-ジエチルベンゼン、p-ジエチルベンゼン、クメン、n-アミルベンゼン、ジメチルジグリコール(DMDG)、エタノール等が挙げられる。

【0096】本発明の画像形成材料には700nm以上の光源を用い画像評価を行う。光源としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられるがこれに限るものではない。出力は50mW以上が適当であり、好ましくは100mW以上である。

【0097】(現像液及び現像条件)アルカリ剤中に含まれる金属塩の濃度は0.05~20重量%の範囲で、より好ましくは0.1~10重量%である。特開昭57-7427号、特公昭57-7427号等記載のものも可能である。

【0098】本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に上記以外の色素、顔料、増感剤、可視画剤等を含有させることができる。

【0099】<2>画像形成材料

本発明の画像形成材料は、支持体上に、上記の感光性組成物を含有する感光層を有してなることを特徴とする。具体的には、上記の感光性組成物(本発明の条件を満足する溶剤を含有)の塗布液を適当な支持体の表面に塗布して感光層を設け、乾燥することで得られる。

【0100】本発明においては、上記感光層の残留溶剤量が5mg/m²以下であることが好ましく、更に好ましくは3mg/m²以下である。

【0101】支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0102】本発明を感光性平版印刷版に適用する際、支持体として砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理等が施されているアルミニウム板を用いることが好ましい。これらの処理は公知の方法を適用できる。

【0103】砂目立て処理の方法としては、例えば機械

的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えばボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法等が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独或いは組み合わせ用いることができる。又電解によりエッチングするには、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等の無機の酸を単独乃至2種以上混合した浴を用いて行われる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリ或いは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

【0104】陽極酸化処理は、電解液として、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液を用い、アルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化被膜量は1~50mg/dm²が適当であり、好ましくは10~40mg/dm²であり、特に好ましくは25~40mg/dm²である。陽極酸化被膜量は、例えばアルミニウム板をリン酸クロム酸溶液(リン酸85%液:35ml、酸化クロム(IV):20gを1リットルの水に溶解して作製)に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被膜溶解前後の重量変化測定から求められる。

【0105】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理等が具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン酸等の金属塩の水溶液による下引き処理を施すこともできる。

【0106】<3>画像形成材料の製造方法

本発明の画像形成材料の製造方法は、アルミニウム支持体上に上記感光性組成物を設けた後、乾燥温度85℃以上、乾燥時間10秒以上の条件で処理することを特徴とする。好ましくは乾燥温度90℃以上、乾燥時間30秒以上であり、それらの条件で感光層表面の残留溶剤量が5mg/m²以下となるよう処理することが好ましい。

【0107】塗布方法は従来公知の方法、例えば回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアークナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。塗布量は用途により異なるが、例えば、感光性平版印刷版についていえば固形分として0.5~5.0g/m²が好ましい。

【0108】本発明の画像形成材料には波長700nm以上の光源を用い画像露光を行うのが好ましい。光源としては、半導体レーザー、He-Neレーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられる。出力は50mW以上が適当であり、好ましくは100mW以上である。

【0109】本発明の画像形成材料の現像に用いられる現像液としては、水系アルカリ現像液が好適であり、水系アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン

酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の温度は0.05~20重量%の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは、0.1~10重量%である。

【0110】本発明の画像形成方法において、現像液には、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶剤を加えることができる。

【0111】有機溶剤としては、プロピレングリコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、n-プロピレンアルコール等が有用である。

【0112】(本発明の可視画性染料) R₁, R₂, R₃のアルキル基とは、C₁~C₅の範囲のアルキル基を示し、好ましくはC₁~C₃である。又、水素原子でもかまわない。アルコキシ基とは、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基が好ましい。アルキルヒドロキシ基とはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい。アルキルオキシ基とは、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等が好ましい。

【0113】Xは、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨードが好ましく、アニオン分子ならスルホン酸、1/2ZnCl₂等がよく特に制限はない。

【0114】添加量は全体の固形分に対して、0.1~10重量%が好ましく、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0115】染料吸収のピークは、可視画性として人がみやすい波長が好ましい。又、本感材においては、感材が赤外レーザーで露光するためこの波長により吸収を得ない波長なら制限はない。特に本感材で使用する可視画材染料としては、400~700nmの波長が好ましい。

【0116】(塩基性化合物) 塩基性化合物はプロトン補足可能なものであれば上記に示した化合物以外に特に制限なく使用できる。

【0117】これらの塩基性化合物は単独又は2種以上組み合わせて用いても良い。使用量は感光層中に0.001~10重量%が好ましく、0.01~5重量%がより好ましい。0.001重量%以下では保存安定性向上、露光後の経時小点再現性低下抑制の効果がなく、又10重量%以上では感度低下等が著しい。

【0118】尚、本タイプの平版印刷版の感光層には、以下に詳述するマット剤を添加することも可能であり、その形態も感光層に含有せしめるか、又は感光層表面に固着せしめるという2つが挙げられる。

【0119】マット剤含有タイプ

本タイプの平版印刷版材料は、a)支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物又は酸の存在下でアルカリに対して不溶化し得る化合物、赤外吸収剤及び感光層の乾

乾燥厚以上の粒径を有するマツト剤を含有するもの、或いはb)支持体上に、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物、酸により分解し得る結合部を有する化合物及び赤外吸収剤を有する感光層を設け、該感光層表面にマツト剤を有する、具体的には層表面に固着されてなるものである。

【0120】(紫外線吸収剤)本発明に用いる紫外線吸収剤としては、公知の種々のものを用いることができ、例えばサルチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、これらの具体的な若干例を以下に示す。

【0121】p-tert-ブチルフェニルサリシレート

p-オクチルフェニルサリシレート
フェニルサリシレート

2, 4-ヒドロキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン

2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン

2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α' -ジメチルベンジルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

これらの紫外線吸収剤のうち好ましいものは、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系のものである。これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0122】本発明に用いられる紫外線吸収剤の添加量は、使用するレーザー光源(吸収波長、強度)を考慮して選択される。

【0123】(マツト剤)マツト剤(微粉末又は微粒子)の好ましい具体例としては、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミ

ド、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン及びポリスチレン誘導体並びにこれらの重合体を形成する単量体を用いた共重合体、ポリビニルメチルエーテル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、二酸化ケイ素、珪藻土、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ガラス、アルミナ、デキストリン、澱粉、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、多糖脂肪酸エステル、合成高分子等を挙げることができる。これらマツト剤は現像液に可溶であることが好ましく、現像液により適宜選択するのが望ましい。例えば、現像液として強アルカリ性水溶液を使用する場合は、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリニトリルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン誘導体、及びフェノール樹脂等が好ましく適用される。他の現像液として、アルコール類、グリコール類、ケトン類等の有機溶媒を用いた場合には、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン、アクリル酸アルキルエステル、アクリルアミド、スチレンを単量体の1つとする共重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が好ましく適用される。

【0124】感光層表面に固着される融成物を形成するための融解性高分子からなるマツト剤を、感光層表面にパウダリング(振りかける、或いは分散、散布)し、加熱処理することにより該マツト剤が融解現象を起こし、温度の降下に伴い固形化し球状帽子型の融成物を形成する。

【0125】これらマツト剤として好ましいものは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン及びポリスチレン誘導体並びにこれらの重合体の単量体を用いた共重合体、ポリビニルメチルエーテル、エポキシ樹脂、可融性フェノール樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらは感光層組成物の現像液に応じて適宜選択することが望ましく、例えば現像液に強アルカリ性水溶液を使用する場合、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン誘導体、及び可融性フェノール樹脂等が好ましく適用される。又アルコール類、グリコール類、ケトン類等の有機溶媒を用いた場合は、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニリデンクロリド、ポリアクリル酸アルキル

エステル、ポリスチレン、エポキシ樹脂、可融性フェノール樹脂及びアクリル酸、アクリルアミド、アクリル酸アルキルエステル、スチレンを少なくとも単量体の1つとする共重合体等が好ましく適用される。

【0126】上記マット剤の形状は、球形、不定形、その他の特定形状でもよく、又マット剤は、マット剤同士の凝集防止を目的として表面を改質しても差し支えない。マット剤の平均粒径は、感光層内に設ける場合0.1~30 μm が好ましく、1~10 μm がより好ましい。この際、感光層の乾燥膜厚よりも大きいマット剤の粒径のものが存在することが必須である。一方、感光層表面に存在せしめる場合は、0.01~20 μm が好ましく、0.1~10 μm がより好ましい。

【0127】マット剤を形成する方法として、該マット剤を感光層に含有せしめる場合には、該マット剤を感光層塗布液に添加し、超音波分散でマット剤を分散した直後に、得られた感光層塗布液を支持体に塗設する。他方、感光層の表面にマット剤を存在せしめる場合には、感光層表面のマット剤付着量を0.005~3 g/m^2 とするのが好ましく、0.05~1 g/m^2 とするのがより好ましい。

【0128】感光層の表面にマット剤を存在せしめる具体的な方法としては、例えばマット剤をパウダリングする、マット剤の分散液を感光層に直接塗布し、乾燥時に表面に融着させる、マット剤の分散液又は溶液をスプレーし（吹き付ける）、乾燥時に表面に融着させる方法等を挙げることができる。

【0129】パウダリングする方法、即ち感光層表面にマット剤を振りかけるには、マット剤を粉体塗布法、流動浸漬法、静電粉体吹き付け法、静電流動浸漬法等の方法により、予め支持体上に形成しておいた感光層上に均一に分散或いは散布するのがよい。そしてパウダリングの後、適宜加熱処理（融着処理）を行うことにより感光層表面にマット剤を融着させることができる。融着処理は、熱風又は赤外線ヒーター等の熱源を用いて50~130℃に加温された炉内に入れるか、加熱ロールを介してマット剤を融解させる。このとき一部のマット剤同士が一体化することもあり、得られる融成物は感光層上に球状帽子型となって固着分散し、本発明のブロッキング防止という効果を有効に奏することができる。マット剤同士の接触は融成物の表面及び内部に固着せしめられるが、印刷板には何ら影響を及ぼすことはない。

【0130】マット剤の分散液を感光層に直接塗布し、乾燥時に表面に融着させる場合には、感光層を溶解しない有機溶媒又は水、複数種からなる混合溶剤にマット剤を添加し、超音波分散で該マット剤を分散した直後に感光層上にマット剤分散液を塗設し乾燥することにより達成される。

【0131】マット剤の分散液をスプレーし、乾燥時に表面に融着させる場合には、マット剤の超音波分散液を

感光層表面にスプレーし、乾燥して表面に融着させることにより達成される。分散液の分散溶媒としては防爆や環境適性、作業適性等の点で水が好ましく、又マット剤分散液のマット剤の含有率は10~30重量%が望ましい。スプレーの方法としては、エアースプレー法、エアレススプレー、静電エアースプレー、静電霧化静電塗布法等の公知の方法が採用可能である。

【0132】尚、本タイプの平版印刷版の感光層には、上述した塩基性化合物を添加することも可能であり、それにより得られる効果も上述したものである。

【0133】〔請求項1~3記載のハイオルソノボラック樹脂について〕特定組成のフェノール成分とアルデヒド類又はケトン類を共縮合することにより製造され、かつ前記に規定する所定のX値を有するノボラック樹脂を使用することを要件とし、このいずれか一方が欠けても本発明の効果が得られない。このような樹脂を製造する際、フェノール成分は、(1)フェノール類 0~50モル%、(2)m-アルキルフェノール類 20~80モル%、(3)p-アルキルフェノール類 20~80モル%の範囲から選ばれ、上記(1)フェノールと共に(2)m-アルキルフェノール類と(3)p-アルキルフェノール類の少なくとも一種を含むものが好ましい。m-, p-アルキル基フェノールのアルキル基は低級アルキル基であり、メチル、エチル、プロピル、オクチル、ノニル、ヘキシル、i-プロピル基等である。

【0134】より好ましくは、(1)フェノール類 0~50モル%、(2)m-アルキルフェノール類 20~80モル%、(3)p-アルキルフェノール類 20~80モル%からなるフェノール成分を用いて製造された樹脂であり、さらにはフェノール成分が0~40モル%、(2)m-アルキルフェノール類 30~80モル%、(3)p-アルキルフェノール類 20~80モル%からなることが好ましい。

【0135】〔請求項4記載の低分子量ハイオルソノボラック→再度共縮合〕上記請求項1~3の詳細記載内容で合成した低分子量ハイオルソノボラックを再度、フェノール成分（上記記載のフェノール化合物）とアルデヒド類又はケトン類を縮合させてきた樹脂からなるノボラック樹脂（2次反応、重合条件は通常条件と同じ）。ノボラック樹脂の感光層の含有量は、上記請求項1~3と同じである。

【0136】〔請求項4記載のハイオルソノボラック樹脂〕ノボラック樹脂の感光層の含有量は、上記請求項1~3と同じである。

【0137】〔請求項5~7記載の芳香族系アルデヒド類、芳香族系ケトン類で縮合した樹脂〕芳香族アルデヒド（モノアルデヒド、ジアルデヒド、トリアルデヒド等でもよい）としては、特に好ましくは、ヒドロキシル基含有芳香族アルデヒドである。

【0138】〔請求項8~9記載のナフトールノボラック

ク樹脂]ノボラック樹脂の感光層の含有量は、上記請求項1〜3と同じである。

【0139】(感材膜面pH)次に膜面pHの定義について述べる。

測定装置：東亜電波工業社のデジタルpHメーターHM-18B

作成：支持体上に感材感光層を2g/m²設置した印刷版

測定：pHメーターを標準化したのち、マイクロピペットで純水10μlを測り取り、測定すべきサンプルに滴下し該水滴に対し垂直にpHメーターの測定部を下ろし膜面に設置して2分後の測定値を膜面pHとした。

【0140】保存安定性向上、露光後経時小点再現性低下抑制には膜面pHが4〜8が好ましい。より好ましくは膜面pHが5〜7.4以下では保存安定性向上、露光後経時小点再現性低下抑制の効果がなく、8以上では感度低下が著しい。

【0141】次に塗布液pHについて述べる。

測定装置：東亜電波工業(株)のデジタルpHメーターHM-30S

調整：塗布に使用する任意の有機溶剤又は水又は複数の混合溶剤に溶解した感材塗布液を固形分10重量%としたもの。

【0142】測定：pHメーターを標準化したのち、測定すべき塗布液に対し垂直にpHメーターの測定部を下ろし塗布液に2分浸漬した際の測定値を塗布液pHとした。

【0143】保存安定性向上、露光後経時小点再現性低下抑制には塗布液pHが3.5〜8が好ましい。より好ましくは4〜6.5.3.5以下では保存安定性向上、露光後経時小点再現性低下抑制の効果がなく、8以上では感度低下が著しい。

【0144】次に塩基性化合物について述べる。塩基性化合物は、プロトン(H⁺)を捕捉可能な化合物のことである。

【0145】アミン化合物：下記 Schiff 塩基：下記 酢酸トリフェニルスルホニウムが挙げられる。

【0146】特開平8-123030号記載の塩基性窒素含有樹脂、特開平9-54437号記載の有機塩基性化合物、特開平8-22120号記載のアミン化合物と含窒素複素芳香環化合物、特開平8-211598号記載のチオスルホネート化合物、特開平7-219217号記載の加熱中性化塩基性化合物：スルホニルヒドラジド化合物など、なお加熱中性化塩基性化合物を使用する場合は露光後現像処理する前に加熱(ポストベイク)することで感度が大幅に向上する。

【0147】プロトン(H⁺)を捕捉可能な化合物であ

れば上記に示した化合物以外でも制約無しに使用することが可能である。

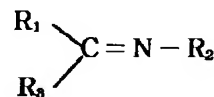
【0148】これらの、塩基性化合物は単独又は2種以上組み合わせて用いてもよい。使用量は感光層中に0.001〜10重量%が好ましく、0.01〜5重量%がより好ましい。0.001以下では保存安定性向上、露光後経時小点再現性低下抑制の効果がなく、10重量%以上では感度低下が著しい。

【0149】アミン化合物は、具体的には、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、α-フェニルエチルアミン、β-フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-アニジン、m-アニジン、p-アニジン、o-クロルアニリン、m-クロルアニリン、p-クロルアニリン、o-ブロムアニリン、m-ブロムアニリン、p-ブロムアニリン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、p-アミノ安息香酸、スルファニル酸、スルファニルアミド、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピペリジン、ピペラジン、尿素などが挙げられる。

【0150】Schiff 塩基は、具体的には一般式

【0151】

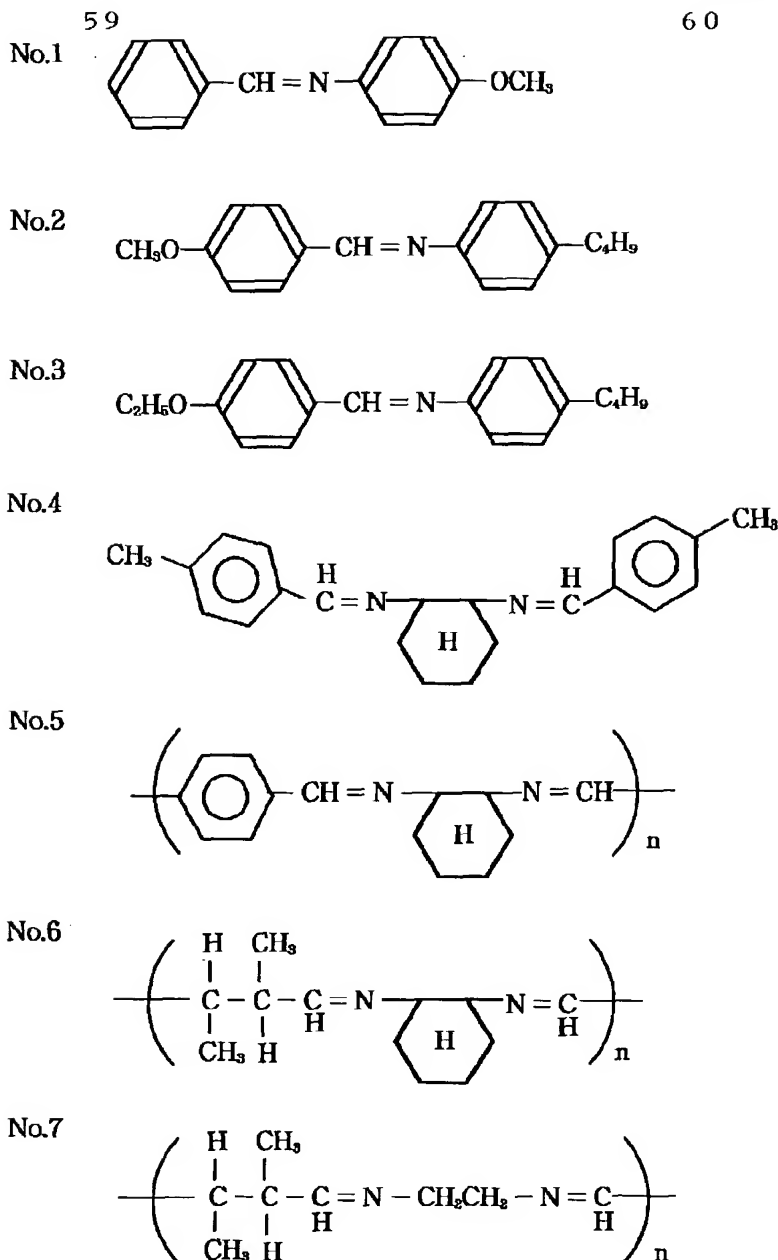
【化27】



【但し、R₁、R₂は炭化水素基(例えばメチル基、イソプロピル基、オクチル基、ヘプタデシル基等のアルキル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基など)で示される化合物が挙げられ、具体例として下記が挙げられる。

【0152】

【化28】



【0153】これらフェノール成分の具体例としては、(1)のフェノールとしてはフェノールの他カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール等の一価、二価及び三価フェノールが挙げられるが、一価フェノールが好ましい。(2)のm-アルキルフェノールとしては、m-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール等が挙げられ、(3)のp-アルキルフェノールとしてはp-クレゾール、2,4-キシレノール等が挙げられるが、これらは単独でも混合しても使用できる。しかしながら、フェノールとしては一価のフェノールを95モル%以上含み、m-アルキルフェノールとしてはm-クレゾールを95モル%以上含み、又、p-アルキルフェノールとしてはp-クレゾールを*50

*95モル%以上含むものを使用するのが好ましい。

【0154】アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド、アクロレインジメチルアセタール、フルフラール等が挙げられるが、好ましいのはホルムアルデヒド又はベンズアルデヒドである。ホルムアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド水溶液(ホルマリン)、ホルムアルデヒドのオリゴマーであるパラホルムアルデヒドを用いることができる。特に37%ホルマリンが工業的に多量に生産されており好都合である。

【0155】ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0156】本発明のノボラック樹脂の製造法は、この種反応に使用されている公知の方法、特にハイオルソノボラック樹脂を製造する方法を適宜適用することができる。例えば、特公平4-2181号に示されているような特定の二価金属の有機酸塩を触媒に用い、pH4~7の条件下で、m- / p-混合クレゾールを含むフェノール類をアルデヒドと付加縮合する方法、或いは二価金属の有機酸塩を触媒としてフェノール類とアルデヒド類を部分的に付加縮合した後、さらに酸を触媒に用いて付加縮合する方法がある。

【0157】また、J. appl. Chem 1957年、第676~688頁に記載されている通り、二価金属の水酸化物又は酸化物を触媒に用いフェノール類をアルデヒドと付加縮合する方法、或いは二価金属の水酸化物又は酸化物を触媒としてフェノール類とアルデヒド類を部分的に付加縮合した後、さらに酸を触媒に用いて付加縮合する方法がある。また、m- / p-クレゾールを所定の割合で混合して調整したフェノール類にホルマリン水溶液を添加し、トリエチルアミンを用いて縮合する方法（特開平3-253859号、特開平3-253860号）、フェノール類とパラホルムアルデヒドをトルエンのような非極性溶媒に溶解し、加圧条件下で高温に加熱する方法等がある。ノボラック樹脂の製造にシュウ酸等の酸触媒は広く使用されているが、ハイオルソノボラック樹脂の製造法により製造した樹脂は、通常のノボラック樹脂の製造法で得られた樹脂に比べ、前記X値は高くなる傾向がある。本発明では、触媒として二価金属の有機酸塩又は酸化物を使用する方法を適用するのが好ましい。

【0158】本発明のノボラック樹脂は、この樹脂の重水素化ジメチルスルホキシド溶液の ^1H -NMRスペクトルにおいて、23.0~31.0ppmまでのピークの積分値をA、23.0~37.0ppmまでのピークの積分値をBとした際に、 $X=A/B$ の値が $X \geq 0.57$ であることを要件とする。

【0159】ここで、 ^1H -NMRの測定は次の条件で行う。JOEL製 EX-270型フーリエ変換核磁気共鳴装置（共鳴周波数 67.00MHz）を用い、逆ゲートド・デカップリング法（非NOEデカップリング測定）を適用する。測定温度は、22~24℃、パルス幅6.8 μs （約45度）、持ち時間3秒、観測周波数20000Hz、データポイント数33K、積算回数4000回以上、基準はテトラメチルシランを0.0ppmとする。

【0160】ここで規定する ^1H -NMRスペクトルのピークはいずれも芳香環同士のメチレン結合に帰属されるべきであり、上記ピーク比、X値は二つの異なる、あるいは同じ環の、配置も含めた両者の特定の結合様式に対応するものと解釈される。

【0161】しかし、現実にはフェノールとアルキル

フェノールとの混合ノボラック樹脂においては、この部分のスペクトルは幅広く、多くのピークの混合からなっている。その個々の帰属は未だ定かではなく、上記X値に含まれる結合の様式には様々なものが含まれているが、大略は、フェノールとアルキルフェノール同士が互いにオルソ位置で結合したものの割合に相関しているものと思われる。

【0162】本発明のノボラック樹脂は、上記X値が $X \geq 0.57$ であるが、 $X \geq 0.60$ を満たすものがより好ましい。

【0163】本発明のノボラック樹脂の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の表示を行ったときに、 $3.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^4$ の範囲にあるのが好ましく、特に $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ の範囲にあるのが好ましい。一般に、 3.0×10^2 未満では、成膜性に劣り、 3.0×10^4 を越えると感度が著しく低下してしまう。

【0164】本発明のノボラック樹脂中における未反応モノマー量は、5モル%以下、好ましくは2モル%以下である。未反応モノマー量が5モル%を越えると、耐薬品性が悪くなったり、あるいは印刷性能が低下する可能性があるのが好ましくない。樹脂の未反応モノマー量を2モル%以下にするために、例えば縮合反応後、減圧度を高めることにより目的を達成することができる。

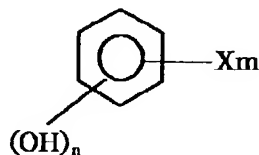
【0165】本発明の印刷版用感光性組成物（感光層形成時）におけるノボラック樹脂の占める割合は、通常5~80重量%であり、より好ましくは10~70重量%である。

【0166】アルカリ可溶性ノボラック樹脂として、m-クレゾール30~90モル%及び一般式（2）

【0167】

【化29】

一般式（2）



〔式中Xは-CH₃、-C₂H₅、-C(CH₃)₃、-CO₂CH₃又は-CO₂C₂H₅を意味し、 $3 \leq n \leq 1$ 、 $3 \leq m \leq 1$ である〕で表される化合物（但しm-クレゾールは除く）70~10モル%を含むフェノール類とホルムアルデヒドとを縮合させて得られ、かつ単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により求めたポリスチレン換算分子量が6300~25000、2500~6000及び150~900の範囲にあるピークの最大の高さの値をそれぞれa、b及びcとしたとき、 $a/b=0 \sim 1$ 。

5及び $c/b=0.5\sim 1.5$ の範囲にある樹脂を用いることを特徴とするポジ型感放射線樹脂組成物を提供するものである。

【0168】本発明の組成物においては、アルカリ可溶性ノボラック樹脂として、 m -クレゾール30～90モル%及び前記一般式(2)の化合物30～90モル%を含むフェノール類とホルムアルデヒドとを縮合させて得られる樹脂が用いられる。

【0169】本発明に用いられる前記一般式(2)の化合物としては、例えば o -クレゾール、3,5-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、4-tert-ブチルカテコール、4-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-メトキシフェノール、2-メトキシカテコール、2-メトキシレゾルシノール、3-メトキシレゾルシノール、2,3-ジメトキシフェノール、2,5-ジメトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、没食子酸メチル、没食子酸エチル、3-メトキシ-4,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル、3-メトキシ-4,5-ジヒドロキシ安息香酸エチル、4-メトキシ-3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル、4-メトキシ-3,5-ジヒドロキシ安息香酸エチル、3,4-ジメトキシ-5-ヒドロキシ安息香酸メチル、3,4-ジメトキシ-5-ヒドロキシ安息香酸エチル、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸メチル、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸エチル、3-エチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、3,5-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上組み合わせ用いられる。

【0170】 m -クレゾールと前記一般式(2)の化合物との使用割合(モル%)は、30～90/70～10である。

【0171】 m -クレゾール及び前記一般式(2)の化合物の使用割合が30モル%未満又は90モル%を超える場合には、解像度及び現像性が低下する。なお、この使用割合はノボラック樹脂合成時の原料の使用割合である。

【0172】また本発明に用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、東洋ソーダ製GPCカラム(G2000H6 2本、G3000H6 1本、G4000H6 1本)を用い、流量1.5ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散

ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により求めたポリスチレン換算分子量が6300～25000、2500～6000及び150～900の範囲にあるピークの最大の高さの値をそれぞれ a 、 b 及び c としたとき、 $a/b=0\sim 1.5$ 及び $c/b=0.5\sim 1.5$ の範囲にある樹脂である。このアルカリ可溶性ノボラック樹脂を用いることにより、従来のアルカリ可溶性ノボラック樹脂に比べ、解像度、感度、現像性、及び耐熱性に優れたものが得られる。

【0173】 a/b の値が1.5を超える場合には、現像性及び感度が悪化する。又 c/b の値が1.5を超える場合には、耐熱性が悪化し、 c/b の値が0.5未満の場合には、感度及び解像度が低下する。

【0174】本発明に用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、前記フェノール類を酸触媒の存在下にホルムアルデヒドと縮合させて合成されるが、無触媒でも合成することができる。この際用いられる酸触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、蔞酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。ホルムアルデヒドの使用量はフェノール類1モルに対して0.7～3モル、酸触媒の使用量はフェノール類1モルに対して0～0.1モルが好ましい。

【0175】縮合反応においては、通常、反応触媒として水を用いるが、使用するフェノール類がホルムアルデヒドの水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合には、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。この際用いられる親水性触媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、又はテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。

【0176】これらの反応媒質の使用量は、好ましくはフェノール類とホルムアルデヒドの総量100重量部当たり、20～1000重量部である。

【0177】縮合反応の反応温度は、フェノール類とホルムアルデヒドの反応性に応じて適宜調整することができるが、通常、10～200℃、好ましくは70～130℃である。又前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂を得る反応法としては、例えば反応性の少ないフェノール類、ホルムアルデヒド及び酸触媒を一括して仕込んで反応させる方法、ホルムアルデヒド及び酸触媒にフェノール類を反応の進行とともに加えて反応させる方法等が挙げられる。このフェノール類を反応の進行とともに加えて反応させる方法においては、前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂をより再現性よく、安定的に製造するため、始めにフェノール類の一部、ホルムアルデヒド及び酸触媒を仕込んで重合させ、その後残りのフェノール類を反応の進行とともに加えて反応させる方法をとることが好ましい。縮合反応終了後、系内に存在する未反応物、酸触媒及び反応媒質を除去するため、一般的には内温を1

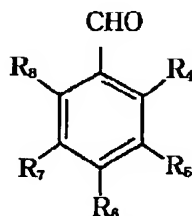
30~230℃に上昇させ、減圧下に揮発分を留去し、次いで溶融したアルカリ可溶性ノボラック樹脂をスチール製ベルト等の上に流涎して、アルカリ可溶性ノボラック樹脂を回収するが、溶剤に溶解させて回収する方法をとることもできる。

【0178】芳香族アルデヒドとしては、下記一般式(3)に示すものを挙げることができる。

【0179】

【化30】

一般式 (3)



〔式中R₄~R₈は同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ホルミル基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アラール基もしくはニトロ基を示す。但し、R₄、~R₈のうち少なくとも1つは水酸基であり、さらに残りの少なくとも1つはアルコキシ基である。〕
一般式(3)のR₄~R₈において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはt-ブチル基のような炭

素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基が感度の点でより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基もしくはt-ブトキシ基のような炭素数1~4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基もしくはブテニル基のような炭素数2~4のアルケニル基が好ましく、ビニル基及びアリル基がより好ましい。アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基もしくはクメニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アラール基としてはベンジル基、フェネチル基もしくはクミル基が好ましく、ベンジル基がより好ましい。

【0180】但し、R₄~R₈のうち少なくとも1つは水酸基である必要がある。なお、水酸基の置換位置は、特に制限されない。更に残りの少なくとも1つはアルコキシ基であり、アルコキシ基の数は1及び2であることが好ましく、置換位置は特に制限されない。

【0181】一般式(3)で示される芳香族アルデヒド類のより具体的な例を以下に示すが、本発明において使用できる化合物はこれらに限定される訳ではない。

【0182】

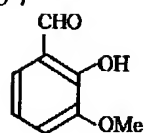
【化31】

(35)

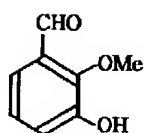
特開平11-143067

67

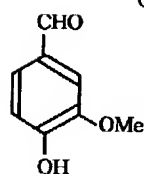
68



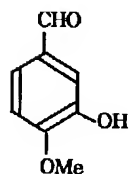
(1)



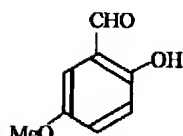
(2)



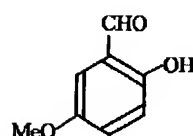
(3)



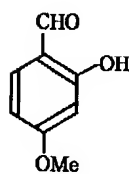
(4)



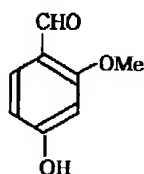
(5)



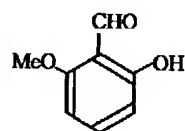
(6)



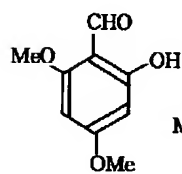
(7)



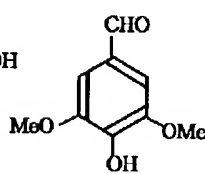
(8)



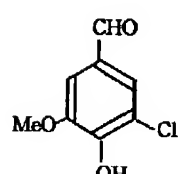
(9)



(10)



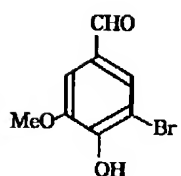
(11)



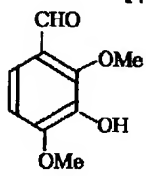
(12)

【0183】

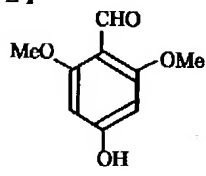
* * 【化32】



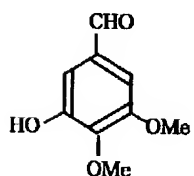
(13)



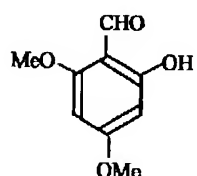
(14)



(15)



(16)



(17)

【0184】

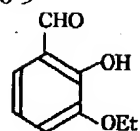
※ ※ 【化33】

(36)

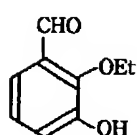
特開平11-143067

69

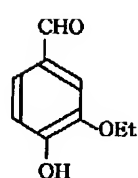
70



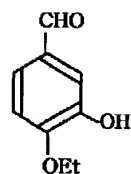
(18)



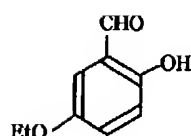
(19)



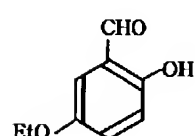
(20)



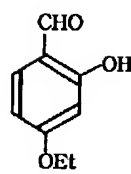
(21)



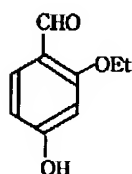
(22)



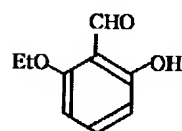
(23)



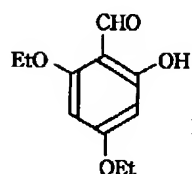
(24)



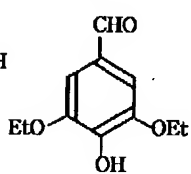
(25)



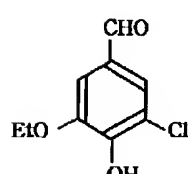
(26)



(27)



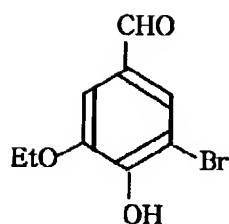
(28)



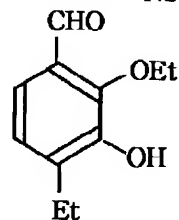
(29)

【0185】

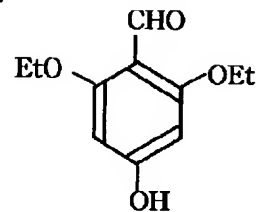
30【化34】



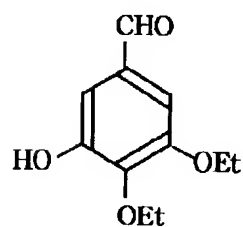
(30)



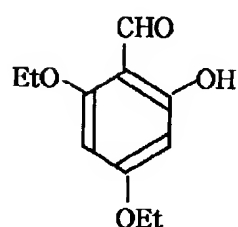
(31)



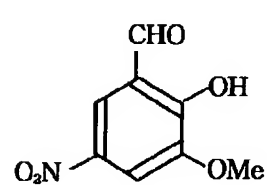
(32)



(33)



(34)

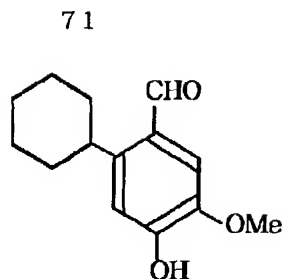


(35)

(37)

特開平11-143067

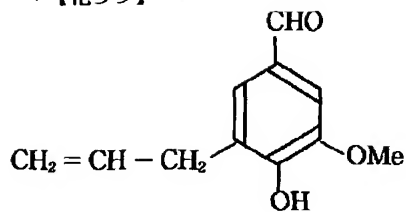
【0186】



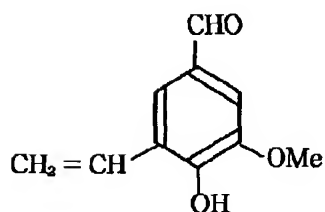
(36)

* * 【化35】

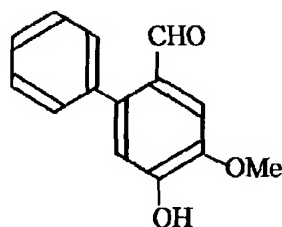
72



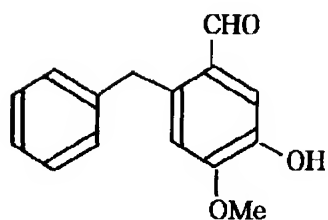
(37)



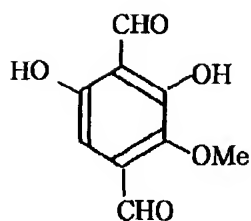
(38)



(39)



(40)



(41)

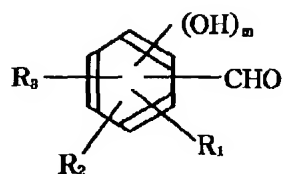
【0187】一般式(2)で示されるフェノール類と、ホルムアルデヒド、一般式(3)で示される芳香族アルデヒド類との混合比率は、本発明の効果を十分に発揮するために必要な量の芳香族アルデヒド類を用いればよく、特に制限されないが、(2)のフェノール類100モル%又は他のフェノール類を含む場合にはこれらフェノール類全体100モル%に対して芳香族アルデヒドは0.01~50モル%以下であることが好ましく、0.1~40モル%未満が更に好ましい。この範囲であると、感度の点で好ましい。

【0188】好ましい縮合物としては、下記一般式(4a)、(4b)で示される化合物を挙げることができる。

【0189】

【化36】

※ 一般式(4a)



40 【0190】【式中、 $R_1 \sim R_3$ は各々独立して水素原子、炭素数1~6のアルキルもしくはアルケニル基又はアリール基を表し、 m は0、1、2又は3を表す。】あるいは一般式(4b)

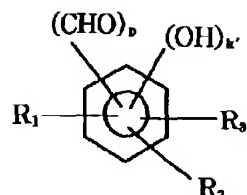
【0191】

【化37】

※

一般式 (4b)

73



【0192】〔式中、R₁～R₃は各々独立して水素原子、炭素数1～6のアルキルもしくはアルケニル基又はアリール基を表す。k'は0、1又は2を表し、pは2又は3を表す。〕で示される芳香族アルデヒドを含むアルデヒド類とフェノール化合物とを酸触媒の存在下に反応させて得られる低分子量成分を単離せずに、さらにフェノール類及びホルムアルデヒドと縮合させて得られるノボラック樹脂、並びに α -ナフトキノンジアジド化合物を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【0193】一般式(4a)及び(4b)で示される芳香族アルデヒドとして好ましくは、例えばベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド等のメチルベンズアルデヒド類、テレフタルアルデヒド等のポリアルデヒド類、 α -、 m -もしくは p -ヒドロキシベンズアルデヒド等のヒドロキシベンズアルデヒド類、又は α -、 m -もしくは p -メトキシベンズアルデヒド等のメトキシベンズアルデヒド類が挙げられる。これらの芳香族アルデヒドは単独で、又は2種以上組み合わせて用いられる。又、アルデヒド類としては、上記一般式(4a)及び(4b)で示される芳香族アルデヒドと、ホルムアルデヒド以外の1種もしくは2種以上の脂肪族アルデヒド(例えばアセトアルデヒドもしくはグリオキサール等)との混合物を用いてもよい。

【0194】更に芳香族アルデヒドを含むアルデヒド類とフェノール化合物とを酸触媒の存在下に反応させて得られる低分子量成分を単離せずに、更にフェノール類及びホルムアルデヒドと縮合させて得られるノボラック樹脂として合成してもかまわない。

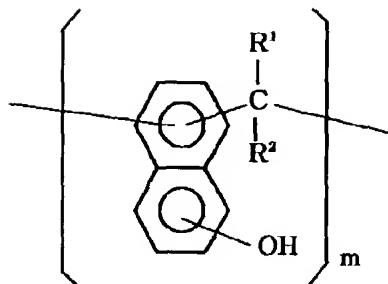
【0195】本発明の感光性組成物に含有されるナフトールノボラック化合物とは、ナフトール又はその誘導体をカルボニル化合物で縮合して得られるノボラック型化合物であり、例えば、下記に示す一般式(5)で表すことができる。

【0196】

【化38】

一般式 (5)

74



【0197】〔式中、R¹及びR²は、同一であっても異なってもよく、水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、又は環状置換基であり、*m*は重合度を示す整数である。ここで、*m*は15以下、R¹及びR²がアルキル基である場合、その炭素数は、1～10であることが好ましく、このアルキル基に導入され得る置換基としては、ハロゲン原子、カルボキシル基等が挙げられる。更に、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子等の置換基がナフタレン骨格に導入されていてもよい。〕

【0198】この化合物の原料の1つであるナフトール誘導体とは、具体的には、少なくとも1つのヒドロキシル基が導入されたナフタレン骨格を有する化合物であって、一部の水素原子がメチル基などのアルキル基やハロゲン原子で置換された化合物を示す。なお、ヒドロキシル基が1つの場合、導入される位置は、ナフタレン骨格の α 位及び β 位のいずれでもよい。

【0199】また、カルボニル化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパノール、ブチロール、グリオキシル酸、アセトン、ブタノン、プロパノン、ペンタノン、ヘキサノン、ヘプタノン、オクタノン、ノナノン、デカノン及びそれらの環状化合物等が挙げられる。さらに、ビシクロ化合物を使用することもできる。

【0200】前述のナフトール又はその誘導体とカルボニル化合物との2種類の原料は、適宜選択して目的のナフトールノボラック化合物を得ることができるが、特に、カルボニル化合物を、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパノール、ブチロール及びグリオキシル酸から選択し、このカルボニル化合物とナフトールとを使用することが好ましい。この場合には、合成が容易であるとともに、アルカリ溶解性及び溶解抑制能に優れたナフトールノボラック化合物を得ることができる。

【0201】こうしたナフトールノボラック化合物は、具体的には、ナフトール又はその誘導体にカルボニル化合物を加え、例えば、シュウ酸、硫酸、リン酸、又はオキシ塩化2リンといった酸触媒等の作用によって縮合させて合成することができる。このとき、本発明に用いられるナフトールノボラック化合物は、通常、単量体から

10

20

30

40

50

十数量体の混合物として得られる。本発明において、ナフトールノボラック化合物の分子量が2000以下に限定される理由は、この範囲を逸脱すると、現像時の溶解速度の低下を生じるおそれがあるからである。一方、ナフトールノボラック化合物の分子量があまりに低いと、その溶解抑制能や感光性組成物の塗布性が低下する傾向があるため、ナフトールノボラック化合物の分子量は、200~2000であることが好ましい。

【0202】このようなナフトールノボラック化合物は、単独で用いても、あるいは2種類以上の混合物として用いてもよい。

【0203】また、ナフトールノボラック化合物の配合量は、感光性組成物の全固形分中、3wt%以上90wt%未満であることが好ましい。

【0204】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0205】まず、実施例、比較例に用いるノボラック樹脂の合成について述べる。

【ハイオールノボラックの合成（実施例1、2、3に対応）】

製造例1

300mlのセパラブルフラスコに、フェノール3.5g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g {フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38 (モル比)}、ホルマリン(37%水溶液)35.88g、酢酸亜鉛二水和物0.80gを仕込み110℃の油浴で1時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は4500であった。

【0206】製造例2

300mlのセパラブルフラスコに、メタクレゾール48g、パラクレゾール32g {メタクレゾール/パラクレゾール=6/4 (モル比)}、ホルマリン33.78gを用いた以外は製造例1合成条件と同様にしてノボラック樹脂を合成した。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は3700であった。

【0207】製造例3

300mlのセパラブルフラスコに、フェノール10g、4-tert-ブチルフェノールノボラック87.65g {フェノール/4-tert-ブチルフェノールノボラック=2/8 (モル比)}、ホルマリン33.78gを用いた以外は製造例1合成条件と同様にしてノボラック樹脂を合成した。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は3100であった。

【0208】【ハイオールノボラックの合成（低分子ハイオールノボラック+再度共縮合）（実施例4に対応）】

製造例4

300mlのセパラブルフラスコに、メタクレゾール48g、パラクレゾール32g {メタクレゾール/パラクレゾール=6/4 (モル比)}、ホルマリン19.28gを用いた以外は製造例1合成条件と同様にしてノボラック樹脂を合成した。（このときの樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は900であった）その反応終了後、再度ホルマリン19.28gを用いフェノール5gを仕込み110℃の油浴で1時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は7000であった。

【0209】【タンデム型ノボラックの合成（請求項5に対応）】

製造例5

500mlのセパラブルフラスコに、メタクレゾール48g、パラクレゾール32g {メタクレゾール/パラクレゾール=6/4 (モル比)}、ホルマリン52.28g及び酢酸0.01gを仕込み110℃の油浴で1時間加熱攪拌し反応させ、その後更にメタクレゾール48g、及びパラクレゾール32g {メタクレゾール/パラクレゾール=6/4 (モル比)}を反応の進行と共に連続的にセパラブルフラスコに仕込み、2時間反応させた。次いで油浴温度を180℃まで上昇させ減圧下で水、ホルムアルデヒド、未反応のメタクレゾール、パラクレゾール及び酢酸を除去させた。次いで溶融したノボラックを室温まで戻し回収した。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は評価表に示す。

【0210】製造例6

500mlのセパラブルフラスコに、メタクレゾール21.6g、4-tert-ブチルフェノール30.0g {メタクレゾール/ブチルフェノール=6/4 (モル比)}、ホルマリン77.0g及び酢酸0.01gを仕込み110℃の油浴（内温100℃）で1時間加熱攪拌し反応させ、その後更にメタクレゾール21.6g、4-tert-ブチルフェノール30.0g {メタクレゾール/ブチルフェノール=6/4 (モル比)}を反応の進行と共に連続的にセパラブルフラスコに仕込み、2時間反応させた。次いで油浴温度を180℃まで上昇させ減圧下で水、ホルムアルデヒド、未反応のメタクレゾール、パラクレゾール及び酢酸を除去させた。次いで溶融したノボラックを室温まで戻し回収した。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は評価表に示す。

【0211】製造例7

500mlのセパラブルフラスコに、メタクレゾール32.4g、3,5-ジメチルフェノール24.4g {メタクレゾール/3,5-ジメチルフェノール=6/4 (モル比)}、ホルマリン77.0g及び酢酸0.08gを仕込み110℃の油浴（内温100℃）で1時間加熱攪拌し反応させ、その後更にメタクレゾール21.6g、4-tert-ブチルフェノール30.0g {メタクレゾール/ブチルフェノール=6/4 (モル比)}を反応の進行と共に連続的にセパラブルフラスコに仕込み、2時間反応させた。次いで油浴温度を180℃まで上昇させ減圧下で水、ホルムアルデヒド、未反応のメタクレゾール、パラクレゾール及び酢酸を除去させた。次いで溶融したノボラックを室温まで戻し回収した。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は評価表に示す。

77

ール/ブチルフェノール=6/4(モル比)を反応の進行と共に連続的にセバابلフラスコに仕込み、2時間反応させた。次いで油浴温度を180℃まで上昇させ減圧下で水、ホルムアルデヒド、未反応のメタクレゾール、パラクレゾール及び酢酸を除去させた。次いで溶解したノボラックを室温まで戻し回収した。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は評価表に示す。

【0212】[芳香族アルデヒド縮合ノボラックの合成(請求項6、7、8に対応)]

製造例8

300mlのセバابلフラスコに、フェノール3.5g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g{フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38(モル比)}、サリチルアルデヒド12.96gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は3000であった。

【0213】製造例9

300mlのセバابلフラスコに、フェノール3.5g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g{フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38(モル比)}、ベンズアルデヒド11.26gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は3000であった。

【0214】製造例10

300mlのセバابلフラスコに、フェノール3.5g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g{フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38(モル比)}、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド30.43gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は5300であった。

【0215】製造例11

300mlのセバابلフラスコに、フェノール3.5g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g{フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38(モル比)}、ホルムアルデヒド(37%水溶液)32.12gとベンズアルデヒド30.43gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は4700であった。

【0216】製造例12

300mlのセバابلフラスコに、フェノール3.5

78

g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g{フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38(モル比)}、テレフタルアルデヒド13.4gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は4900であった。

【0217】[ナフトールノボラックの合成(請求項9~10に対応)]

10 製造例13

300mlのセバابلフラスコに、 α -ナフトール72.1g、ホルムアルデヒド(37%水溶液)20.3gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、減圧生成し、残留モノマー除去してナフトールノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は660であった。

【0218】製造例14

300mlのセバابلフラスコに、 α -ナフトール72.1g、2-アダマンタノン37.56g、エチルセロソルブ50mlを仕込みオキシ塩化2燐3gを加え110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、減圧生成し、残留モノマーを除去してナフトールノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は350であった。

【0219】製造例15

300mlのセバابلフラスコに、 β -ナフトール72.1g、2-アダマンタノン37.56g、シクロヘキサノン50mlを仕込みオキシ塩化2燐3gを加え110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、減圧生成し、残留モノマーを除去してナフトールノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は530であった。

【0220】[比較例用ノボラック樹脂の合成法]

製造例16

300mlのセバابلフラスコに、フェノール3.5g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g{フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38(モル比)}、ホルムアルデヒド32.1gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量は3700であった。

【0221】製造例17

300mlのセバابلフラスコに、フェノール3.5g、メタクレゾール45.84g、パラクレゾール0.56g{フェノール/メタクレゾール/パラクレゾール=5/57/38(モル比)}、ホルムアルデヒド9.2gを仕込み110℃の油浴で3時間加熱攪拌し反応させ、生成物を乾燥してノボラック樹脂を得た。この樹脂のGPCクロマトグラフィーによる重量平均分子量

は200であった。

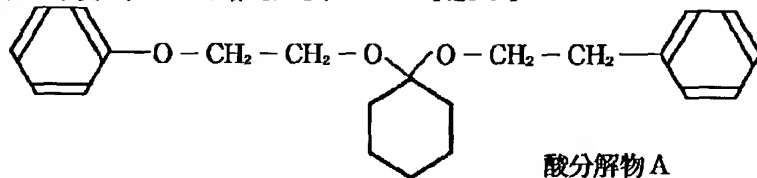
【0222】〔支持体の作成〕厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液で1分間脱脂処理を行った後水洗し、25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に1分間浸漬し、中和し、更に水洗した。このアルミニウム板を1.0wt%の硝酸水溶液中において、温度25℃、電流密度10A/dm²、処理時間60secの条件で交流電流により電解粗面化を行った。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液中で温度60℃、10秒間のデスマット処理を行い、その後、20%硫酸溶液中で温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分間の条件で陽極酸化処理を行った。その後、80℃に保たれた1%酢酸アンモニウム水溶液中に30秒間浸漬し、水洗後80℃で3分間乾燥した。更に、85℃に保たれたカル*

*ボキシメチルセルロース(CMCと略す)の水溶液(濃度0.1wt%)に30秒浸漬した後、80℃で5分間乾燥し、支持体を作成した。

【0223】〔酸分解化合物Aの合成〕1,1-ジメトキシシクロヘキサノン(0.5モル)、フェニルセロソルブ(1.0モル)及びp-トルエンスルホン酸80mgを混合し、攪拌させながら120℃で8時間反応させた。反応により生成するメタノール及び反応溶剤は反応終了後除去した。冷却後、水で洗浄し、水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、その後中性になるまで飽和食塩水で洗浄し、得られた化合物を無水炭酸カリウムで脱水した後濃縮乾固して、目的の下記酸分解物Aの白色結晶を得た。

【0224】

【化39】



酸分解物A

【0225】実施例1

※感光性組成物とした。

〔感光組成物1の作成〕以下に示すような割合で混合し※

製造例1(ハイオルソノブラック樹脂)

61.75重量部

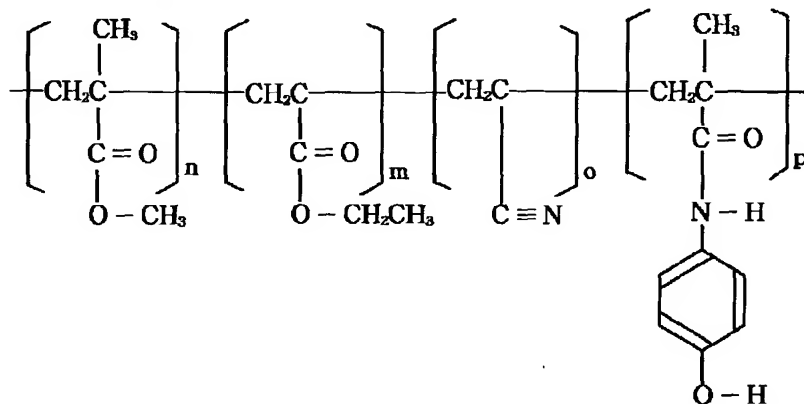
バインダーB 分子量:38000

14重量部

【0226】

★ ★【化40】

バインダーB(組成比:MMA/EA/AN/Hypma=36.5/3.5/30/30)



MMA

EA

AN

Hypma

【0227】

酸分解物A

20重量部

酸発生剤(前記例示のA)

3重量部

シアニン色素(前記例示のIR25化合物)

1重量部

界面活性剤(旭硝子S-381)

0.25重量部

溶剤(PGM/MEK=7/3)

1000重量部

【0228】前記作成した支持体上に上記組成の感光層☆50☆塗布液を乾燥後膜厚が2.0g/m²になるようにワイ

ヤーバー塗布を行い、95℃で90秒間乾燥して画像形成材料を得た。

【0229】得られた感光性平版印刷版を、半導体レーザー（波長830nm、出力500mw）で画像露光を行った。レーザー光径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $13\mu\text{m}$ であった。又、解像度は走査方向、副走査方向とも2000dpiとした。画像露光の後、コニカps版用現像液SDR-1（コニカ社製）/水=1/5で希釈した。その後30℃に保った現像液に30秒間浸漬し現像を行った後水洗乾燥を行った。この際、非画線部（露光部）を除去しポジ型画像を形成する。

【0230】感度評価

上記条件において、露光部が現像されるのに必要な露光エネルギー（ mJ/cm^2 ）で評価した。

【0231】現像ラチチュード

上記感度にて画像形成したサンプルを、現像液の希釈条件をSDR-1/水=1/3, 1/5（通常条件）, 1/9とし上記同様な現像条件で現像し、非画線部の感度*

実施例2

「感光組成物2の作成」

製造例1（ハイオルソノブラック樹脂）	74.75重量部
酸架橋型樹脂：ヘキサメトキシメチルメラミン	20重量部
酸発生剤（前記例示のA）	3重量部
シアニン色素（前記例示のIR25化合物）	2重量部
界面活性剤（旭硝子S-381）	0.25重量部
溶剤（PGM/MEK=7/3）	1000重量部

【0234】前記作成した支持体上に上記組成の感光層塗布液を乾燥後膜厚が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ になるようにワイヤーバー塗布を行い、95℃で90秒間乾燥して画像形成材料を得た。

【0235】得られた感光性平版印刷版を、半導体レーザー（波長830nm、出力500mw）で画像露光を行った。レーザー光径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $13\mu\text{m}$ であった。又、解像度は走査方向、副走査方向とも2000dpiとした。画像露光の後、コニカps版用現像液SDR-1（コニカ社製）/水=1/5で希釈した。その後30℃に保った現像液に30秒間浸漬し現像を行った後水洗乾燥を行った。この際、非画線部（未露光部）を除去しネガ型画像を形成する。

【0236】感度評価

上記条件において、露光部が現像されるのに必要な露光エネルギー（ mJ/cm^2 ）で評価した。

【0237】現像ラチチュード

上記感度にて画像形成したサンプルを、現像液の希釈条件をSDR-1/水=1/3, 1/5（通常条件）, 1/9とし上記同様な現像条件で現像し、非画線部の感度※

実施例3

「感光組成物1の作成」

以下に示すような割合で混合し感光性組成物とした

製造例1（ハイオルソノブラック樹脂）	75.75重量部
--------------------	----------

*及び地汚れを評価した。

判定基準

○：非画線部が汚れない。問題なし。

△：非画線部が若干汚れる。

×：非画線部が汚れる。

【0232】耐薬品性

上記、感度評価画像により得られた画像を、ウルトラブレートクリーナー（大日精化社製）の原液に15分、30分、60分間浸漬させ、水洗し、浸漬前の画像部との比較を目視にて評価を行った。

判定基準

○：画像部の侵食がない。

△：画像部の侵食が僅かに有り、感光層下の支持体の砂目がやや露出。

×：画像部の侵食が著しく、感光層下の支持体の砂目が完全に露出。

【0233】

※及び地汚れを評価した。

判定基準

○：非画線部が汚れない。問題なし。

30 △：非画線部が若干汚れる。

×：非画線部が汚れる。

【0238】耐薬品性

上記、感度評価画像により得られた画像を、ウルトラブレートクリーナー（大日精化社製）の原液に15分、30分、60分間浸漬させ、水洗し、浸漬前の画像部との比較を目視にて評価を行った。

判定基準

○：画像部の侵食がない。

40 △：画像部の侵食が僅かに有り、感光層下の支持体の砂目がやや露出。

×：画像部の侵食が著しく、感光層下の支持体の砂目が完全に露出。

それ以外の実施例、比較例は表（評価表、別紙化合物表参照）の通りに実施した。

【0239】

83

酸分解物A
酸発生剤（前記例示のA）
シアニン色素（前記例示のIR25化合物）
界面活性剤（旭硝子S-381）
溶剤（PGM/MEK=7/3）

【0240】前記作成した支持体上に上記組成の感光層塗布液を乾燥後膜厚が 2.0 g/m^2 になるようにワイヤーバー塗布を行い、95℃で90秒間乾燥して画像形成材料を得た。

【0241】得られた感光性平版印刷版を、半導体レーザー（波長830nm、出力500mw）で画像露光を行った。レーザー光径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $13\mu\text{m}$ であった。又、解像度は走査方向、副走査方向とも2000dpiとした。画像露光の後、コニカps版用現像液SDR-1（コニカ製）/水=1/5で希釈した。その後30℃に保った現像液に30秒間浸漬し現像を行った後水洗乾燥を行った。この際、非画像部（露光部）を除去しポジ型画像を形成する。

【0242】感度評価
上記条件において、露光部が現像されるのに必要な露光エネルギー（ mJ/cm^2 ）で評価した。

【0243】現像ラチチュード
上記感度にて画像形成したサンプルを、現像液の希釈条件をSDR-1/水=1/3, 1/5（通常条件）、1*

実施例4

〔感光組成物2の作成〕

製造例1（ハイオールソノボラック樹脂）	54.75重量部
酸架橋型樹脂：（CKP-918 メチロール基含有レゾール樹脂：昭和高分子）	40重量部
酸発生剤（前記例示のA）	3重量部
シアニン色素（前記例示のIR25化合物）	2重量部
界面活性剤（旭硝子S-381）	0.25重量部
溶剤（PGM/MEK=7/3）	1000重量部

【0246】前記作成した支持体上に上記組成の感光層塗布液を乾燥後膜厚が 2.0 g/m^2 になるようにワイヤーバー塗布を行い、95℃で90秒間乾燥して画像形成材料を得た。

【0247】得られた感光性平版印刷版を、半導体レーザー（波長830nm、出力500mw）で画像露光を行った。レーザー光径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $13\mu\text{m}$ であった。又、解像度は走査方向、副走査方向とも2000dpiとした。画像露光の後、コニカps版用現像液SDR-1（コニカ社製）/水=1/5で希釈した。その後30℃に保った現像液に30秒間浸漬し現像を行った後水洗乾燥を行った。この際、非画像部（未露光部）を除去しネガ型画像を形成する。

【0248】感度評価
上記条件において、露光部が現像されるのに必要な露光エネルギー（ mJ/cm^2 ）で評価した。

【0249】現像ラチチュード

84

20重量部
3重量部
1重量部
0.25重量部
1000重量部

* /9とし上記同様な現像条件で現像し、非画像部の感度及び地汚れを評価した。

判定基準

○：非画像部が汚れない。問題なし。

△：非画像部が若干汚れる。

×：非画像部が汚れる。

【0244】耐薬品性

上記、感度評価画像により得られた画像を、ウルトラプレートクリーナー（大日精化社製）の原液に15分、30分、60分間浸漬させ、水洗し、浸漬前の画像部との比較を目視にて評価を行った。

判定基準

○：画像部の侵食がない。

△：画像部の侵食が僅かに有り、感光層下の支持体の砂目がやや露出。

×：画像部の侵食が著しく、感光層下の支持体の砂目が完全に露出。

【0245】

※上記感度にて画像形成したサンプルを、現像液の希釈条件をSDR-1/水=1/3, 1/5（通常条件）、1/9とし上記同様な現像条件で現像し、非画像部の感度及び地汚れを評価した。

判定基準

○：非画像部が汚れない。問題なし。

△：非画像部が若干汚れる。

×：非画像部が汚れる。

【0250】耐薬品性

上記、感度評価画像により得られた画像を、ウルトラプレートクリーナー（大日精化社製）の原液に15分、30分、60分間浸漬させ、水洗し、浸漬前の画像部との比較を目視にて評価を行った。

判定基準

○：画像部の侵食がない。

△：画像部の侵食が僅かに有り、感光層下の支持体の砂目がやや露出。

※50

×：画像部の侵食が著しく、感光層下の支持体の砂目が完全に露出。

【0251】

それ以外の実施例、比較例は表1～表5に示す通りであ*

【表1】

光沢度測定装置

結果（請求項1、2、3）

実施例No.	光沢度測定装置	z値	標準条件 (1/5)	希釈条件 (1/3)	希釈条件 (1/9)	露光条件 (1/30min)	露光条件 (1/45min)	露光条件 (1/60min)
実施例1	1	0.69	250	250	300	○	○	○
実施例2	1	0.69	150	100	150	○	○	○
実施例3	1	0.69	100	70	150	○	○	○
実施例4	1	0.69	150	100	200	○	○	○
実施例5	2	0.77	200	150	200	○	○	○
実施例6	2	0.77	150	100	150	○	○	○
実施例7	2	0.77	200	150	200	○	○	○
実施例8	2	0.77	150	100	150	○	○	○
実施例9	3	0.81	300	200	300	○	○	○
実施例10	3	0.81	250	150	250	○	○	○
実施例11	3	0.81	200	150	200	○	○	○
実施例12	3	0.81	150	100	150	○	○	○
比較例1	16	0.65	400	400	400	○	○	○
比較例2	16	0.65	250	150	300	○	○	○
比較例3	16	0.65	200	200	200	○	○	○
比較例4	16	0.65	150	150	150	○	○	○
比較例5	17	0.62	250	250	250	○	○	○
比較例6	17	0.62	200	200	200	○	○	○
比較例7	17	0.62	150	150	150	○	○	○
比較例8	17	0.62	100	100	100	○	○	○
比較例9	17	0.62	50	50	50	○	○	○
比較例10	17	0.62	25	25	25	○	○	○
比較例11	17	0.62	12.5	12.5	12.5	○	○	○
比較例12	17	0.62	6.25	6.25	6.25	○	○	○

【0252】

※ ※【表2】

1/2"分岐品 XLB

結果 (請求項 4)

実施例No.	1/2"分岐品	X値	標準現像 (R4)		減速液付分岐品		特製条件 (1/9)		耐薬品性 (UPC特性)	
			希釈条件 (1/5)	非面減汚れ	希釈条件 (1/3)	非面減汚れ	希釈条件 (1/3)	非面減汚れ	30min	45min / 60min
本発明 請求項 4	実施例1	0.74	200	○	200	○	250	○	○	○
	実施例2	0.74	100	○	100	○	150	○	○	○
	実施例3	0.74	130	○	100	○	200	○	○	○
	実施例4	0.74	150	○	150	○	150	○	○	○
	実施例5	0.740.65	150	○	150	○	150	○	○	○
	実施例6	0.740.65	100	○	100	○	130	○	○	○
	実施例7	0.740.65	150	○	150	○	200	○	○	○
	実施例8	0.740.65	150	○	100	○	230	○	○	○
	比較例1	0.65	400	○	400	○	>400	○	△	×
	比較例2	0.65	250	○	150	○	300	○	×	×
	比較例3	0.65	200	○	200	○	200	○	○	×
	比較例4	0.65	150	○	150	○	150	○	△	△
	比較例5	0.62	150	△	150	△	150	△	×	×
	比較例6	0.62	150	△	150	△	150	△	×	×
	比較例7	0.62	150	△	150	△	150	△	×	×
	比較例8	0.62	150	△	150	△	150	△	×	×
	比較例9	0.98	>400	×	>400	×	>400	×	○	○
	比較例10	0.98	>400	×	>400	×	>400	×	○	○
	比較例11	0.98	>400	×	>400	×	>400	×	○	○
	比較例12	0.98	>400	×	>400	×	>400	×	○	○

結果 (請求項5)

[illegible]

【0254】

* * 【表4】

1/8"タイプ結果表XLS

結果 (請求項 9、10)

発明No.	1/8"タイプ仕様	現像環境 (Red)		現像環境 (1/3)		現像環境 (1/9)		耐薬品性 (UPC耐性)		
		希望条件 (1/5)	非型線汚れ	希望条件 (1/3)	非型線汚れ	希望条件 (1/9)	非型線汚れ	30min	45min	60min
本発明 請求項 9、10	実施例1	400	○	350	○	>400	○	○	○	○
	実施例2	250	○	250	○	350	○	○	○	○
	実施例3	250	○	250	○	350	○	○	○	○
	実施例4	200	○	200	○	350	○	○	○	○
	実施例5	350	○	350	○	>400	○	○	○	○
	実施例6	200	○	250	○	350	○	○	○	○
	実施例7	250	○	250	○	300	○	○	○	○
	実施例8	200	○	200	○	250	○	○	○	○
	実施例9	400	○	400	○	400	○	○	○	○
	実施例10	250	○	200	○	250	○	○	○	○
	実施例11	350	○	350	○	400	○	○	○	○
	実施例12	250	○	250	○	400	○	○	○	○
	実施例13	300	○	300	○	350	○	○	○	○
	実施例14	100	○	100	○	100	○	○	○	○
	実施例15	150	○	150	○	150	○	○	○	○
	実施例16	100	○	100	○	150	○	○	○	○
	比較例1	400	○	400	○	>400	○	△	△	△
	比較例2	250	○	150	○	300	○	△	△	△
	比較例3	200	○	200	○	200	○	△	△	△
	比較例4	150	○	150	○	150	○	△	△	△
	比較例5	150	○	150	○	150	○	△	△	△
	比較例6	150	○	150	○	150	○	△	△	△
	比較例7	150	○	150	○	150	○	△	△	△
	比較例8	150	○	150	○	150	○	△	△	△
	比較例9	>400	×	>400	×	>400	×	○	○	○
	比較例10	>400	×	>400	×	>400	×	○	○	○
	比較例11	>400	×	>400	×	>400	×	○	○	○
	比較例12	>400	×	>400	×	>400	×	○	○	○

【0256】

【発明の効果】本発明によれば、耐薬品性向上、現像液*

* ラチチュード性の向上及び高感度性を有する感光性組成物を提供することができる。